

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Optique

Présentée et soutenue publiquement
par

DEGLIAME GARY

Le 20 décembre 2017

Thermométrie par Photoluminescence, application en micro/nanothermométrie

Thèse dirigée par **TRANNOY NATHALIE**

JURY

M. Madjid DIAF,	Professeur,	Université de Annaba,	Président du jury
Mme Nathalie TRANNOY,	Professeur,	Université de Reims Champagne Ardenne,	Directeur de thèse
M. Lionel AIGOUY,	Directeur de Recherche,	ESPCI Paris,	Rapporteur
M. Luís Dias CARLOS,	Professeur,	Université de Aveiro,	Rapporteur
M. Thierry DUVAUT,	Professeur,	Université de Reims Champagne Ardenne,	Examineur
M. Jean Pierre JOUART,	Professeur,	Université de Reims Champagne Ardenne,	Invité

Remerciements

Je souhaite remercier Nathalie Trannoy de m'avoir proposé ce sujet, de m'avoir encadré tout au long de ce travail de thèse et de m'avoir apporté son expertise en microscopie thermique. Je remercie également Jean Pierre Jouart pour ses connaissances en up-conversion, les réflexions qui ont découlé de nos discussions ont grandement enrichi ce travail de thèse.

A ces deux personnes, en guise de remerciement particulier, je tiens à citer Benjamin Franklin qui, de mon avis, résume la finalité de l'enseignement à tout niveau, dans mon cas le doctorat: « *Tu me dis, j'oublie. Tu m'enseignes, je me souviens. Tu m'impliques, j'apprends!* ». A nouveau, merci.

Je remercie Luís Carlos et Lionel Aigouy qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse et d'être membres du jury. Je remercie aussi Madjid Diaf et Thierry Duvaut pour avoir accepté d'être examinateurs.

Mes remerciements vont aussi à Guillaume Polidori pour m'avoir accueilli au GRESPI et à tous les membres du laboratoire : maître de conférences, professeurs, ingénieurs et doctorants, pour l'aide apportée mais aussi pour les moments passés ensemble aux petits déjeuners et pauses café. Sans les citer nommément par manque de place et de motivation, je suis persuadé que les intéressés se reconnaîtront. Merci les gars.

Ayant fait tout mon cursus universitaire à Reims, je ne peux oublier de remercier mes « profs » qui m'ont formé et m'ont permis, par leur passion de l'enseignement, d'être là où je suis aujourd'hui.

Je remercie mes parents mes frères et ma sœur qui m'ont soutenu durant cette période. Enfin, je remercie ma compagne et mes fils, Anne-Laure, Gabriel et Jack, avec qui, au travers des joies et des peines, s'est construite notre famille. Vous êtes ma force et plus que jamais ma vie.

Titre: Thermométrie par photoluminescence, application en micro/nanothermique.

Résumé : Ce travail de thèse porte sur l'étude de la photoluminescence de microcristaux en vue de concevoir une sonde hybride permettant des mesures de la température et de la conductivité thermique d'un échantillon aux micro/nano-échelles. Pour cela, une sonde thermorésistive en Wollaston, utilisée en microscopie thermique (SThM), a été couplée à un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dopé Erbium dont le spectre d'émission est sensible à la température.

Dans un premier temps, les propriétés optiques du cristal massif ont été étudiées en vue de son application en thermométrie. Nous avons travaillé à l'interprétation de son spectre de luminescence obtenu par up-conversion avec une diode laser centrée à 655 nm de 4mW. Nous avons alors proposé trois méthodes de détermination des intensités de fluorescence pour accéder à cette température via la technique RIF (Rapport des Intensités de Fluorescence). Nous avons montré qu'il était possible de déterminer sa température en utilisant les intensités des émissions des sous-niveaux Stark des niveaux thermalisés.

Nous avons, ensuite, étudié le comportement en température de microcristaux fixés individuellement à l'extrémité de sondes thermorésistives. Les résultats expérimentaux ont permis d'en déduire la taille optimale du microcristal et la méthode de détermination des intensités la plus adaptée à la nano/microthermométrie.

Après avoir validé notre approche de la température aux microcristaux, nous nous sommes intéressés au principe d'imagerie en température à partir des spectres de photoluminescence. Nous présentons une application sur un microsystème composé de fils conducteurs de 350nm de diamètre recouverts par un film mince de SiO_2 .

Mots clés: Photoluminescence ; Erbium ; RIF ; SThM ; Sonde Thermique

Title: Photoluminescence thermometry, application in micro / nanothermic.

Abstract: This PhD work focuses on the study of microcrystals photoluminescence in order to design a hybrid probe allowing micro/nano-scales measurements of a sample's temperature and the thermal conductivity. Thus, a Wollaston thermoresistive probe used in thermal microscopy (SThM), was coupled to an Erbium doped microcrystal of $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), whose emission spectrum is sensitive to the temperature.

At first, for its applications in thermometry, the optical properties of the bulk crystal have been studied. We worked on the interpretation of its luminescence spectrum obtained by up-conversion using a laser diode centered at 655 nm and 4mW. Then, we proposed three methods to determine the fluorescence intensities to access this temperature via the RIF (Fluorescence Intensity Ratio) technique. We have shown that it is possible to determine its temperature using the Stark sub-levels of the thermalized levels emissions intensities.

Furthermore, we studied the temperature behavior of the microcrystals individually fixed at the end of thermoresistive probes. The experimental results made it possible to deduce the optimal size of the microcrystal and the most adapted intensity determination method for nano/microthermometry.

After validating our microcrystal temperature approach, we focused on the principle of temperature imaging from photoluminescence spectra. We present an application on a microsystem composed of wires with a diameter of 350nm covered by a SiO_2 thin film.

Key words: Photoluminescence; Erbium; RIF; SThM; Thermal Probe

Table des matières

Introduction générale.....	17
Chapitre 1 : Techniques expérimentales de mesure de température aux micro et nano échelles	21
Introduction	23
1.1 Le microscope thermique	23
1.1.1 Microscopie à sonde locale	24
1.1.2 Développement des sondes thermiques et application dans le STM et l'AFM	25
1.2 Caractérisation thermique par voie optique	28
1.2.1 Thermométrie par photoluminescence des terre-rares	29
1.2.2 Thermométrie Raman	32
1.2.3 Excitation locale de micro/nanocapteur de température optique	33
1.2.4 Couplage d'un microscope type AFM et d'une particule dopée Erbium pour la mesure de température locale	36
1.3 Comparaison des différentes méthodes et choix de l'axe de recherche	38
Références	41
Chapitre 2 : Mesure de la température par la technique du Ratio des Intensités de Fluorescence (RIF)	49
Introduction	51
2.1 Luminescence des Terres-rares et application à la détermination de température	52
2.1.1 Généralité sur les Terres-Rares dans le cadre de la luminescence.....	52
2.1.2 Niveaux d'énergie des Terres-rares trivalents	54
2.1.3 Processus de luminescence des Terres-Rares	57
2.1.4 Principe de la technique du Ratio des Intensités de Fluorescences (RIF)	61
2.2 Choix d'un cristal dopé Erbium et de la longueur d'onde excitatrice	64
2.2.1 Présentation du cristal dopé Erbium $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).....	64
2.2.2 Propriétés optiques du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	65
2.2.3 Composition du spectre d'émission à température ambiante	69

2.3 Méthodes de détermination de l'intensité de fluorescence.....	71
2.3.1 Détermination de l'intensité totale des niveaux émetteurs par l'intégration du spectre d'émission (MI)	71
2.3.2 Détermination de l'intensité des raies individuelles par la mesure de la hauteur des raies de fluorescence (MHR)	72
2.3.3 Détermination de l'intensité des raies individuelles par la déconvolution partielle du spectre d'émission en profils gaussiens adaptés aux raies de fluorescence (MRD)	73
2.3.4 Estimation de l'incertitude de mesure.....	75
2.4 Conclusion	77
Références	79
Chapitre 3 : Etude de la luminescence et de l'absorption du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).....	83
Introduction	85
3.1 Détermination de la relation de Boltzmann entre température et intensités mesurées ...	85
3.1.1 Dispositif expérimental.....	85
3.1.2 Evolution du spectre de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température	88
3.1.3 Sensibilité à la température	94
3.2 Etude de l'absorption des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm en fonction de la température	99
3.2.1 Dispositif expérimental de mesure l'absorption en fonction de la température	100
3.2.2 Spectre d'absorption	101
3.2.3 Etude des populations d'ions excités dans les états des sous-niveaux Stark du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ en fonction de la température	102
3.3 Conclusion	107
Références	110
Chapitre 4 : Etude de l'échauffement de microcristaux dopés Erbium.....	111
Introduction	113
4.1 Préparation des sondes hybrides et dispositif expérimental	113

4.1.1 Présentation de la sonde thermorésistive en Wollaston	114
4.1.2 Méthode de fixation des microcristaux dopés Erbium sur une sonde de Wollaston	115
4.1.3 Dispositif expérimental de la mesure de l'échauffement d'un microcristal dopé Erbium.....	117
4.1.4 Présentation des capteurs Sonde de Wollaston/Microcristal	118
4.2 Impact du faisceau gaussien de la diode laser sur la probabilité d'absorption et la variation de population du niveau $^4F_{9/2}$ en fonction de la taille des microcristaux de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+})	121
4.2.1 Etude du faisceau de la diode laser et évaluation de la puissance laser à partir de la simulation d'un faisceau gaussien.....	121
4.2.2 Détermination des probabilités d'absorption et des populations moyennes des ions Erbium excités au niveau $^4F_{9/2}$ en fonction de la taille du microcristal	125
4.3 Etude de l'échauffement de microcristaux de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+})	131
4.3.1 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium par l'intégration du spectre d'émission (MI)	131
4.3.2 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium par la mesure de l'intensité des pics du spectre d'émission (MHR)	132
4.3.3 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium à partir de la déconvolution partielle du spectre d'émission (MRD)	135
4.3.4 Comparaison des méthodes pour le calcul des échauffements des microcristaux.	139
4.3.5 Incertitudes sur les échauffements des microcristaux calculés par la technique RIF	142
4.4 Conclusion	148
Références	150
Chapitre 5 : Application de la sonde hybride au profil de température d'un microsystème..	151
Introduction	153
5.1 Présentation du microsystème	153
5.2 Principe du microscope thermique	154

5.3 Luminescence du microcristal de la sonde hybride sous SThM	157
5.3.1 Dispositif expérimental.....	157
5.3.2 Temps de réponse du logiciel de traitement des intensités de luminescence	159
5.3.3 Comportement de la luminescence lors de la formation de l'image.....	160
5.4 Nouveau dispositif expérimental et profil de température du microsystème	165
5.4.1 Dispositif expérimental.....	165
5.4.2 Profil de température du microsystème	166
5.4.3 Images thermiques avec la sonde hybride.....	168
5.5 Conclusion du chapitre	170
Références	171
Conclusions et Perspectives	173
Chapitre Annexes	179
Annexe 1 : Synthèse du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).....	181
Annexe 2 : Détermination des niveaux et sous-niveaux Stark du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	183
A2.1. Spectre de transmission.....	183
A2.2. Spectres à 25K	184
A2.3. Spectres à 100K	189
A2.4. Spectre à 77K.....	191
A2.5. Spectre à température ambiante	194
A2.6. Résumé des énergies des sous-niveaux Stark	195
Annexe 3 : Reconstitution du spectre vert du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à partir des transitions possibles dans la zone de luminescence verte du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	196
A3.1 Transitions possibles	196
A3.2 Application de la méthode MRD en considérant toutes les transitions possibles..	198
Annexe 4 : Application des trois méthodes de mesure des intensités (MI, MHR et MRD) au cristal de CaF_2 (9% Er^{3+}) et application de la technique RIF à des microcristaux de CaF_2 (9% Er^{3+}) individuellement collés sur des sonde thermorésistive en Wollaston	201

A4.1 Etude du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}).....	201
A4.2 Etude de la luminescence de microcristaux en fonction de la puissance dissipée par une sonde thermorésistive en Wollaston.....	208
Références	211

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma du fonctionnement du microscope AFM.	25
Figure 1.2 : Schéma de fonctionnement du premier SThM sur base STM ¹⁶	26
Figure 1.3 : Spectre d'émission de nanoparticules de NaYF ₄ :Yb,Er d'environ 18 nm excitées par une source à 920nm dans de l'eau à 26°C et 63°C ⁵³	30
Figure 1.4 : Schéma du montage de Yue et al, le laser est focalisé sur la couche de graphène elle-même sur une couche de SiC chauffée par effet joule ⁹¹	33
Figure 1.5 : NSOM en mode illumination.	34
Figure 1.6 : a) Schéma d'une nanoparticule d'argent sur une pointe ; b) Spectre Raman produit par le confinement de la source sur une molécule de Rhodamine 6G ⁹⁹	36
Figure 1.7 : Montage expérimental de Aigouy et al et résultats sur une résistance chauffée par effet Joule ²	37
Figure 2.1 : Niveaux d'énergie des ions lanthanides dans une matrice LaF ₃ ⁸	53
Figure 2.2 : Eclatement des niveaux énergétiques des ions TR sous différentes interactions avec le champ cristal de la matrice hôte.	56
Figure 2.3 : Diagramme à trois niveaux, dont le niveau 1 est le niveau fondamental, d'un ion TR illustrant une absorption simple et la luminescence Stokes. λ_a est le photon incident excitant le ion TR, λ_b est le photon émis par le TR pour se désexciter radiativement sans désexcitation non-radiative préalable et λ_c est le photon émis par le TR pour se désexciter radiativement suite à une désexcitation non-radiative.	58
Figure 2.4 : Mécanisme d'absorption en deux étapes	59
Figure 2.5 : Processus de transfert d'énergie (TE) entre deux ions	60
Figure 2.6 : Configuration cristalline du cristal de Cd _{0.7} Sr _{0.3} F ₂	64
Figure 2.7 : Spectre de transmission du cristal massif de Cd _{0.7} Sr _{0.3} F ₂ (4% Er ³⁺) dans la région spectrale 350-850 nm enregistré à température ambiante.	65
Figure 2.8 : Emission de la diode laser choisie pour nos travaux en trait plein et transmission du cristal de Cd _{0.7} Sr _{0.3} F ₂ (4% Er ³⁺) dans la zone spectrale 620 et 680 nm en trait pointillé..	68
Figure 2.9 : Mécanisme d'excitation par up-conversion des niveaux ² H _{11/2} et ⁴ S _{3/2} par une source à 655 nm	68
Figure 2.10 : Spectre d'émission du cristal de Cd _{0.7} Sr _{0.3} F ₂ (4% Er ³⁺) à température ambiante et transitions radiatives possibles dans la gamme de longueur d'onde du spectre de fluorescence du cristal dopé Erbium.....	70

Figure 2.11 : Identification des zones spectrales de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante utilisées pour la méthode MI	72
Figure 2.12 : Intensités des raies du spectre de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante utilisées pour la méthode MHR	73
Figure 2.13 : Intensités du spectre de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante obtenues par la méthode MRD	74
Figure 3.1 : Montage expérimental permettant l'étude de la fluorescence en fonction la température	87
Figure 3.2 : Représentation, en vue de dessus, de la position du point de focalisation du laser par rapport au bord du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}). a) 0 mm, b) 0.5 mm et c) 1 mm....	87
Figure 3.3 : Evolution de la fluorescence d'un cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de sa température	88
Figure 3.4 : Logarithme népérien du rapport des intensités provenant des niveaux thermalisés déterminées selon les deux méthodes des raies individuelles et de la méthode par intégration du spectre sans réabsorption.....	89
Figure 3.5 : Comparaison des spectres de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante avec réabsorption (trait plein rouge pour 0.5 mm et trait pointillé vert pour 1 mm) et sans réabsorption (trait bleu pointillé). Transmission du cristal à température ambiante dans la zone 500-600 nm (tiret noir).....	92
Figure 3.6 : Logarithme népérien du rapport des intensités provenant des niveaux thermalisés déterminées selon les deux méthodes des raies individuelles et de la méthode par intégration du spectre avec réabsorption (0.5 mm).....	92
Figure 3.7 : Logarithme népérien du rapport des intensités provenant des niveaux thermalisés déterminées selon les deux méthodes des raies individuelles et de la méthode par intégration du spectre avec réabsorption (1 mm).....	93
Figure 3.8 : Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) déterminées à partir des trois méthodes de mesures des intensités de fluorescence sans réabsorption	96
Figure 3.9 : Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) déterminées à partir des trois méthodes de mesures des intensités de fluorescence avec réabsorption (0.5 mm).....	97
Figure 3.10 : Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) déterminées à partir des trois méthodes de mesures des intensités de fluorescence avec réabsorption (1 mm)	97
Figure 3.11 : Schéma du montage expérimental permettant l'étude de l'absorption en fonction de la température	100

Figure 3.12 : Spectres d'absorption mesurés au spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 9 du cristal massif de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température.....	101
Figure 3.13 : Variation de l'absorption des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm mesurés au Perkin Elmer d'un cristal massif de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température..	102
Figure 3.14 : Mécanisme d'absorption des longueurs d'onde 522 nm, 540 nm et 549 nm sur le diagramme d'énergie de l' Er^{3+} dans le $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) avec l'énergie des sous-niveaux Stark des niveaux $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$	103
Figure 3.15 : Populations relatives des ions Erbium excités sur chacun des six sous-niveaux Stark du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ dans le $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température.	106
Figure 3.16 : Evolution des populations relatives des ions Erbium excités sur les sous-niveaux Stark n_1 et n_4 du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ en fonction dans la gamme de température 297-393 K dans $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er).....	106
Figure 4.1 : Image MEB d'une sonde thermique en Wollaston ²	114
Figure 4.2 : Système de préparation des sondes hybrides.....	115
Figure 4.3 : Images obtenues par microscope optique d'une sonde thermique de Wollaston sur laquelle un microcristal de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) d'un diamètre de 10 μm est collé. (a) Sans excitation laser. (b) Avec excitation laser non filtrée. (c) Avec excitation laser filtrée.	117
Figure 4.4 : Dispositif expérimental permettant l'enregistrement des spectres de luminescence d'un microcristal de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) chauffé par une sonde de Wollaston.	118
Figure 4.5 : Comparaison des spectres de luminescence des microcristaux A, B, C et D avec un courant $I = 0$ mA.....	119
Figure 4.6 : Comparaison des spectres d'émission à température ambiante normalisés à 553 nm : a) des microcristaux A et B, b) des microcristaux A et C, c) des microcristaux A et D; d) Variation, par rapport à l'microcristal A, des intensités relatives des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm, en fonction du diamètre des microcristaux et du cristal massif (40 μm).	120
Figure 4.7 : (a) Comparaison de la transmission du cristal de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde 620-680 nm, avec l'émission de la diode laser de 4 mW centrée à 655 nm. (b) Profil de la diode laser de 4 mW, centrée à 655 nm, et, (c) répartition énergétique du faisceau focalisé de la diode laser, mesurés au profilomètre WinCamD.	122
Figure 4.8 : Diminution de la surface apparente du microcristal par rapport à la surface du spot laser (R_{Surface}) avec la diminution du rayon du microcristal ($R_{\text{microcristal}}$).	123
Figure 4.9 : Fonction gaussienne simulée sous MatLab	123

Figure 4.10 : Evolution du nombre d'ion par unité de volume dans une matrice cristalline CaF_2 dopée Erbium en fonction du pourcentage de dopant.....	128
Figure 4.11 : Probabilité d'absorption moyenne W_s des photons de longueur d'onde 655 nm en fonction de la taille du microcristal	129
Figure 4.12 : Nombre d'ions erbium moyen excités dans l'état $^4F_{9/2}$ par unité de volume sous l'effet de l'excitation laser en fonction de la taille du microcristal.	130
Figure 4.13 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculée par la technique RIF, dont les intensités ont été déterminées par la méthode MI.....	132
Figure 4.14 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde dont les intensités des raies 522 et 549 nm ont été calculées par la méthode MHR.	134
Figure 4.15 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde dont les intensités des raies 522 et 540 nm ont été calculées par la méthode MHR.	134
Figure 4.16 : Ecart entre les échauffements calculés par la technique RIF à partir des ratios 522/549 (MHR) et 522/540 (MHR), en fonction de la puissance dissipée par la sonde, pour les microcristaux A, B, C et D.	135
Figure 4.17 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculée par la technique RIF, dont les intensités des raies 522 et 549 nm ont été calculées par la méthode MRD.	137
Figure 4.18 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculée par la technique RIF, dont les intensités des raies 522 et 540 nm ont été calculées par la méthode MRD.	137
Figure 4.19 : Ecart entre les échauffements calculés par la technique RIF à partir des ratios 522/549 (MRD) et 522/540 (MRD), en fonction de la puissance dissipée par la sonde, pour les microcristaux A, B, C et D.	138
Figure 4.20 : Comparaison des échauffements du microcristal A, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.	139
Figure 4.21 : Comparaison des échauffements du microcristal B, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.	140

Figure 4.22 : Comparaison des échauffements du microcristal C, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.	140
Figure 4.23 : Comparaison des échauffements du microcristal D, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.	141
Figure 5.1 : Schéma du microsystème	154
Figure 5.2 : Schéma de la tête du microscope Explorer	155
Figure 5.3 : Schéma simplifié du circuit électrique du mode actif.....	156
Figure 5.4 : Montage expérimental de la mesure de la luminescence sous SThM.....	157
Figure 5.5 : Temps de réponse mesuré à l'oscilloscope entre le début de l'acquisition du spectre de luminescence et la délivrance de l'information en tension aux bornes de la carte N/A ...	160
Figure 5.6 : Positions possibles du SThM en fonction du faisceau laser et de la première lentille de collecte de la luminescence	161
Figure 5.7 : Variation des rapports des intensités I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} en fonction de la position du SThM (1 et 2).....	162
Figure 5.8 : Image et profil de la variation du rapport des intensités I_{522}/I_{540} dans l'air dans la position 2	163
Figure 5.9 : Comparaison de la simulation du signal et des données brutes (I_{522}/I_{540} en bleu et I_{522}/I_{549} en orange) lors des 500 premières secondes de formation de l'image dans l'air. ...	164
Figure 5.10 : Comparaison de la simulation du signal et des données brutes (I_{522}/I_{540} en bleu et I_{522}/I_{549} en orange) entre 2500 et 3000 secondes lors de la formation de l'image dans l'air.	164
Figure 5.11 : Montage expérimental permettant le déplacement de l'échantillon et une position fixe de la sonde hybride.....	166
Figure 5.12 : Echauffements ΔT et $\Delta T'$ du microsystème chauffé par effet joule par un courant de 15 mA.....	167
Figure 5.13 : Image thermique du microsystème à température ambiante obtenu en mode conductivité thermique et profil issu de l'image.	168
Figure 5.14 : Image thermique du microsystème, chauffé par un courant électrique de 15 mA, obtenu en mode conductivité thermique et profil issu de l'image. La distance entre les deux droites rouges représente la distance entre les deux fils du microsystème les plus éloignés.	169
Figure 5.15 : Comparaison du profil en température (trait rouge) et du profil thermique (trait noir) de la surface du microsystème, mesurés avec la sonde hybride.	169

Figure A1.1 : Schéma du four utilisé pour la synthèse du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+})	181
Figure A1.1 : Schéma du creuset utilisé pour la synthèse des cristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+})	182
Figure A2.1 : Spectre de transmission du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dans la région spectrale 350-850 nm enregistré à température ambiante par un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9	183
Figure A2.2 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 17900 et 18700 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.	185
Figure A2.3 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 6000 et 6600 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.	186
Figure A2.4 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 11500 et 12000 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.	187
Figure A2.5 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 8000 et 8300 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.	188
Figure A2.6 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 21000 et 21800 cm^{-1} à $T=100\text{K}$ excité par un laser centré à 652 nm.	189
Figure A2.7 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 17700 et 18700 cm^{-1} à $T=100\text{K}$ excité par un laser centré à 652 nm.	190
Figure A2.8 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 14600 et 15600 cm^{-1} à $T=77\text{K}$ excité par un laser à colorant centré à 652 nm.	192
Figure A2.9 : Variation de l'intensité de la raie d'émission d'énergie 14906 cm^{-1} correspondant à la transition $^4\text{F}_{9/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(6)$, en fonction de la variation de la longueur d'onde du laser à colorant (15200 - 15500 cm^{-1}) à une température de 77K.	193
Figure A2.10 : Spectre d'émission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à 300K dans la gamme 17700-19300 cm^{-1} excité par un laser à colorant à 652 nm.	194
Figure A3.1 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante et transitions radiatives possibles dans la gamme de longueur d'onde du spectre de fluorescence du cristal dopé Erbium.	197
Figure A3.2 : En pointillés noirs, spectre d'émission d'un microcristal de 10 μm à température ambiante excité par une diode laser émettant à 655 nm. Reconstitution du spectre expérimental (tiret noir) avec 29 profils gaussiens adaptés aux 29 transitions possibles dans la zone de luminescence verte.	199
Figure A4.1 : Spectre de transmission du CaF_2 (9 % Er^{3+}) dans la zone 500-600 nm.	202

Figure A4.2 : Spectre de transmission du CaF_2 (9 % Er^{3+}) dans la zone 600-700 nm en bleu. Emission diode laser 655 nm en orange.	202
Figure A4.3 : Variation de la luminescence du spectre d'émission d'un cristal massif de CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW, en fonction de la température.	203
Figure A4.4 : Application de la méthode MHR au spectre d'émission d'un cristal CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW.	204
Figure A4.5 : Application de la méthode MI au spectre d'émission d'un cristal CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW. En rouge l'émission de $^2\text{H}_{11/2}$ de 510 à 533 nm, en bleu l'émission de $^4\text{S}_{3/2}$ de 533 à 580 nm.	204
Figure A4.6 : Application de la méthode MRD au spectre d'émission d'un cristal CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW. Les profils gaussiens en bleus sont ceux utilisé pour déterminer la température par la méthode RIF.....	205
Figure A4.7 : Log népérien des ratios des intensités déterminé par les méthodes MHR, MI et MRD en fonction de l'inverse de la température. En orange le log du ratio I_S/I_H (MI), en bleu le log du ratio I_{540}/I_{522} (MHR), en gris le log du ratio I_{540}/I_{522} (MRD et en vert le log du ratio I_{549}/I_{522} (MRD).....	206
Figure A4.8 : Sensibilité absolue du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}) pour les ratios I_{522}/I_{540} par la méthode MHR, I_S/I_H par la méthode MI et I_{522}/I_{540} par la méthode MRD.....	207
Figure A4.9 : Sensibilité absolue du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}) pour les ratios I_{522}/I_{540} par la méthode MRD et I_{522}/I_{549} par la méthode MRD.	208
Figure A4.10 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm , en vert 10 μm et en gris 30 μm , calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MHR à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_{522}/I_{540} ($\Delta T'_{\text{MHR}}$).	209
Figure A4.11 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm , en vert 10 μm et en gris 30 μm , calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MI à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_S/I_H (ΔT_{Int}).	209
Figure A4.12 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm , en vert 10 μm et en gris 30 μm , calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MRD à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_{522}/I_{549} (ΔT_{MRD}).	210
Figure A4.13 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm , en vert 10 μm et en gris 30 μm , calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MRD à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_{522}/I_{540} ($\Delta T'_{\text{MRD}}$).	210

Introduction générale

Introduction générale

Le développement des techniques de nanoconception et de la tendance grandissante de la miniaturisation dans l'industrie des semi-conducteurs, a généralisé le développement et l'utilisation, dans notre quotidien, de technologie basée sur des dispositifs micro/nanométriques¹. Parallèlement, la dissipation thermique dans ces dispositifs est devenue critique limitant ainsi leurs champs d'applications. Les dimensions de ces nouveaux dispositifs étant comparable au libre parcours moyen l des phonons, entre 10 et 100 nm pour les isolants électriques et les semi-conducteurs, les moyens de dissipation thermique deviennent moins efficaces². L'accumulation de la chaleur réduit l'espérance de vie de ces dispositifs et peut éventuellement entraîner des pannes électriques ou mécaniques. Une meilleure compréhension du comportement thermique aux micro/nanoéchelles est par conséquent nécessaire.

Les méthodes conventionnelles pour la mesure de la température deviennent inapplicables de par la limitation dimensionnelle des sondes ou encore de la limite de diffraction des sources optiques d'excitations. De nombreux travaux, concernant la mesure de température et la caractérisation thermique aux micro et nano-échelles, ont été entrepris sur le sujet depuis ces vingt dernières années. Ces travaux visaient à appliquer des techniques existantes aux petites échelles²⁻⁵.

L'application de la cartographie thermique aux micro/nanoéchelles s'étend aussi au vivant. En effet, l'imagerie thermique de tissus ou d'une molécule unique est activement étudiée notamment pour la mise au point de thérapies thermiques détruisant les cellules cancéreuses⁶.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire concerne l'étude et l'exploitation de la luminescence d'un cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ dopé erbium (4%) sensible à la variation de la température. La luminescence de ce cristal est provoquée par up-conversion à l'aide d'une diode laser rouge. L'étude de la luminescence concernera le cristal massif mais aussi des microcristaux de tailles allant de 5 à 30 μm . L'estimation de la température des microcristaux sera basée sur la technique du Ratio des Intensités de Fluorescence (RIF). Les intensités de fluorescence des spectres de luminescence seront déterminées à l'aide de trois méthodes distinctes, selon la méthode un ou deux ratios d'intensités de fluorescence peuvent être exploités. Les microcristaux seront fixés sur des sondes thermorésistives en Wollaston pour former des sondes hybrides. Ces sondes seront ainsi capables de mesurer la température locale et d'être sensibles à la conduction thermique de l'échantillon étudié.

Ce travail de thèse est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente des techniques permettant la mesure de la température aux micro/nanoéchelles. Nous verrons essentiellement les techniques de microscopie thermique à sonde locale (SThM) et les méthodes dites optiques (Thermométrie Raman et thermométrie par Fluorescence), les avantages et les inconvénients de chacune seront abordés.

Dans le second chapitre, nous présenterons la thermométrie par photoluminescence. Pour cela nous décrirons le phénomène de luminescence des matériaux dopé Terre-Rares et l'application de la technique RIF. Nous justifierons, dans ce chapitre, le choix du cristal dopé Erbium, le $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}), comme capteur de température et le choix de la source d'excitation centrée à 655 nm. Enfin nous proposerons trois méthodes de détermination des intensités de fluorescence. La première est la méthode par intégration des émissions vertes de $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ (MI). Avec cette méthode il est possible d'estimer la température T_{Int} à partir du ratio $I_{\text{H}}/I_{\text{S}}$. La seconde méthode mesure la hauteur des raies de luminescence 522, 540 et 549 nm (MHR) issues respectivement des transitions radiatives $^2\text{H}_{11/2} (1) - ^4\text{I}_{15/2} (1)$, $^4\text{S}_{3/2} (2) - ^4\text{I}_{14/2} (1)$ et $^4\text{S}_{3/2} (1) - ^4\text{I}_{14/2} (4)$. Avec cette méthode il est possible d'estimer deux températures T et T' , respectivement déterminées avec les ratios I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} . La dernière méthode mesure l'aire de profils gaussiens adaptés aux raies de luminescence du spectre d'émission. Cette méthode par déconvolution du spectre (MRD) permet de déterminer les intensités 522, 540 et 549 nm respectivement issues des transitions radiatives $^2\text{H}_{11/2} (1) - ^4\text{I}_{15/2} (1)$, $^4\text{S}_{3/2} (2) - ^4\text{I}_{14/2} (1)$ et $^4\text{S}_{3/2} (1) - ^4\text{I}_{14/2} (4)$. La méthode MRD permet de calculer deux températures T_{Dec} et T'_{Dec} , respectivement déterminées à partir des ratios I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} . Ces méthodes traitent différemment l'information spectrale à l'origine de la température calculée par la technique RIF. La comparaison de ces trois méthodes pour l'étude de la luminescence du cristal massif (chapitre 3) et les microcristaux (chapitre 4) nous permettra alors de déterminer la méthode la plus fiable pour la thermométrie par photoluminescence.

Le troisième chapitre consistera en l'étude des propriétés optiques du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}). Nous y présenterons le montage expérimental permettant d'étudier la luminescence de ce cristal en fonction de sa température, de la méthode de détermination des intensités et de la réabsorption de la luminescence. Nous en déduirons sa sensibilité absolue en température selon les méthodes MI, MHR et MRD. Nous étudierons également l'évolution de l'absorption de ce cristal aux longueurs d'ondes 522, 540 et 549 nm pour différentes températures.

Le quatrième chapitre présentera les résultats de l'étude sur l'échauffement de microcristaux de taille 5, 10, 20 et 30 μm fixés sur des sondes thermiques. Nous décrirons dans un premier temps la préparation des sondes hybrides (A (5 μm), B (10 μm), C (20 μm) et D (30 μm)) et le dispositif expérimental permettant l'étude de la photoluminescence des microcristaux. Nous étudierons dans un second temps l'impact du faisceau gaussien sur le comportement de la luminescence des microcristaux. Enfin, nous étudierons l'échauffement de ces microcristaux en fonction de la puissance dissipée par la sonde, des méthodes MI, MHR et MRD, des ratios des intensités utilisées, et de la taille du microcristal. Nous calculerons dans cette même partie les incertitudes sur la température selon la méthode de détermination des intensités et les ratios utilisés pour différentes tailles de microcristal. Nous déduirons de ce travail la méthode la plus fiable pour la mesure de la température.

Dans le dernier chapitre de ce travail de thèse nous utiliserons la sonde hybride pour l'étude d'un microsystème actif. Celui-ci est composé de neuf fils conducteurs de diamètre 0.35 μm , espacés de 0.8 μm et recouvert d'un film d'une couche de SiO_2 . Nous nous intéresserons aux conditions d'imagerie de la température. Enfin, nous procéderons à la mesure du profil de température de ce microsystème avec cette nouvelle sonde hybride.

Références

1. Cahill, D. G. *et al.* Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.* **93**, 793–818 (2003).
2. Cahill, D. G., Goodson, K. & Majumdar, A. Thermometry and Thermal Transport in Micro/Nanoscale Solid-State Devices and Structures. *J. Heat Transfer* **124**, 223 (2002).
3. Brites, C. D. S. *et al.* Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale* **4**, 4799 (2012).
4. Cahill, D. G. *et al.* Nanoscale thermal transport. II. 2003-2012. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 1–45 (2014).
5. Gomès, S., Assy, A. & Chapuis, P.-O. Scanning thermal microscopy: A review. *Phys. status solidi A* **212**, 477–494 (2015).
6. Rodríguez-Sevilla, P. *et al.* Thermal Scanning at the Cellular Level by an Optically Trapped Upconverting Fluorescent Particle. *Adv. Mater.* **28**, 2421–2426 (2016).

Chapitre 1 : Techniques expérimentales de mesure de température aux micro et nano échelles

Chapitre 1

Techniques expérimentales de mesure de température aux micro et nano échelles

Introduction	23
1.1 Le microscope thermique	23
1.1.1 Microscopie à sonde locale.....	24
1.1.2 Développement des sondes thermiques et application dans le STM et l'AFM.....	25
1.2 Caractérisation thermique par voie optique	28
1.2.1 Thermométrie par photoluminescence des terre-rares.....	29
1.2.2 Thermométrie Raman	32
1.2.3 Excitation locale de micro/nanocapteur de température optique.....	34
1.2.4 Couplage d'un microscope type AFM et d'une particule dopée Erbium pour la mesure de température locale	36
1.3 Comparaison des différentes méthodes et choix de l'axe de recherche	38
Références	41

Introduction

La miniaturisation des composants dans l'industrie des semi-conducteurs ^{1,2} a généré une demande croissante de caractérisations thermiques aux micro/nanoéchelles. Cette demande a grandement stimulée le développement de techniques de mesure à ces échelles ³. L'approche principale est la fabrication d'une sonde thermique pour parvenir à sonder la température aux micro et nanoéchelles, par exemple, la création d'un nano thermocouple ou la focalisation d'un nano spot lumineux sur quelques nanomètres, pour atteindre les propriétés optiques ou électriques d'un micro/nanomatériau ⁴⁻⁶. Le développement des MEMS et NEMS (Micro/NanoElectroMechanicals Systems) rendent possible la fabrication de nanothermomètres ^{7,8}. En les incorporant sur une sonde AFM (Atomic Forces Microscope), il est possible d'imager la température localement sur un CI, ces microscopes sont nommés SThM (Scanning Thermal Microscope) ^{6,9,10}. L'émergence des nanoparticules aux propriétés optiques uniques laissent entrevoir aussi l'opportunité d'imager thermiquement aux nanoéchelles ^{11,12}.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la mesure de la température aux micro et nanoéchelles, de la description succincte des principes physiques permettant la mesure de température, au couplage avec des méthodes conventionnelles d'imagerie aux petites échelles. Dans un premier temps nous nous concentrerons sur la microscopie thermique à sonde locale et sur les microscopes qui ont servi de base au microscope thermique. Nous exposerons ensuite les principes physiques ainsi que des exemples d'utilisations des méthodes utilisant la photoluminescence des Terres-Rares et la spectrométrie Raman. Nous verrons aussi le couplage de ces méthodes optiques avec la microscopie optique en champs proche et les microscopes à sonde locale afin d'outrepasser la limite de diffraction. La dernière partie de ce chapitre comparera les avantages et les inconvénients des différentes méthodes exposées, puis permettra de définir l'axe de recherche adopté lors de ce travail de thèse.

1.1 Le microscope thermique

Le besoin de cartographier en température des zones spatialement réduites a poussé les équipes de recherche à exploiter les microscopes à sonde locale. Ces microscopes ont pour caractéristique d'avoir une résolution spatiale submicrométrique. Les deux microscopes en champs proche qui vont être présentés ont été adaptés à la mesure de température locale. Ces microscopes sont le microscope à effet tunnel et le microscope à force atomique.

1.1.1 Microscopie à sonde locale

Inventé en 1982 par Binnig *et al* ¹³, le microscope à effet tunnel, de l'anglais Scanning Tunneling Microscope (STM), est basé sur le principe de l'effet tunnel. L'effet tunnel est l'effet quantique considérant la faible probabilité qu'un électron franchisse une barrière de potentiel. Le courant tunnel qui est établi dans un STM est fonction de la distance entre l'apex de la pointe et l'échantillon servant tous deux d'électrodes lors de la mesure. Ainsi si l'on souhaite imager la topographie d'un échantillon, le courant tunnel est maintenu constant par une boucle d'asservissement en rapprochant ou en éloignant la sonde de l'échantillon lors du balayage. Le déplacement de la pointe par rapport à l'échantillon est assuré par un élément piézoélectrique, la variation de tension sur l'élément piézoélectrique traduit les variations de topographie de l'échantillon. La sonde présentée par Binnig *et al* est en tungstène et l'échantillon est métallique. La résolution annoncée par les auteurs est inférieure à 10 nm. Le principal défaut de ce microscope est qu'il est réservé à l'étude d'échantillons conducteurs.

Binnig *et al* proposent en 1986 un microscope reprenant l'idée d'une sonde locale mais pouvant imager cette fois-ci les matériaux semiconducteurs et non conducteurs ¹⁴. Ce microscope à force atomique, de l'anglais Atomic Force Microscope (AFM), repose sur la détection des forces interatomiques et plus particulièrement les forces de Van Der Waals. Initialement, la pointe de la sonde utilisée par Binnig *et al* est une pointe de diamant. L'utilisation de matériau conducteur pour la fabrication de sonde AFM n'est plus impérative, la pointe peut être faite de silicium, nitrure de silicium et même d'un nanotube de carbone unique permettant une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre ¹⁵. Le principe de fonctionnement de l'AFM est décrit par la figure 1.1.

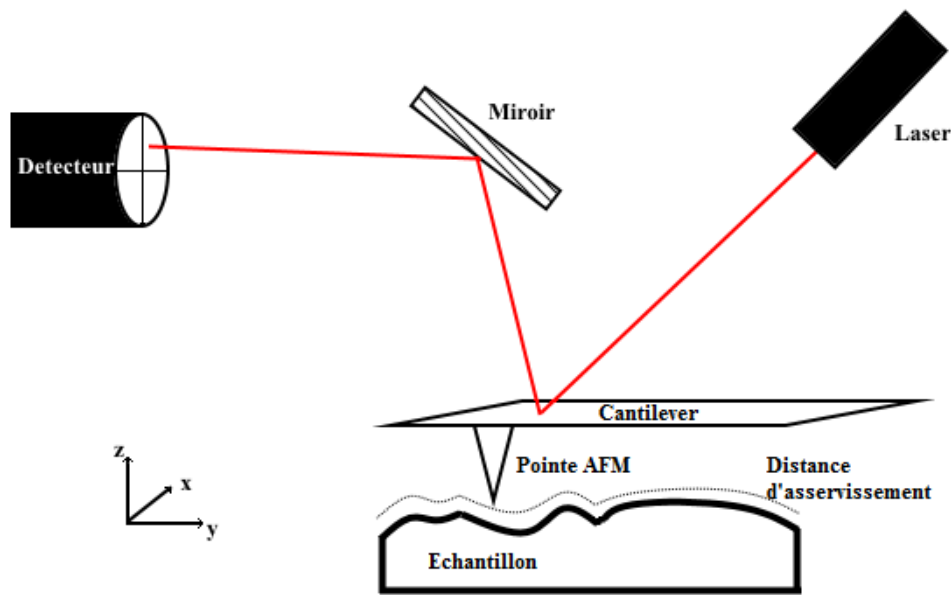


Figure 1.1 : Schéma du fonctionnement du microscope AFM.

Lorsque la sonde est approchée de l'échantillon, elle se déforme sous l'action des forces interatomiques. En mesurant la déformation du cantilever il est possible de contrôler la distance d entre la sonde et l'échantillon. Pour mesurer cette déformation, un laser est réfléchi par le cantilever, ou un miroir placé sur celui-ci, vers un capteur quatre cadrans. La sonde se déforme avec la variation de la topographie, le laser réfléchi par la sonde permet alors de mesurer cette déformation. Pour conserver une distance d sonde-échantillon constante, les éléments piézoélectriques maintiennent la distance sonde-échantillon d constante. La récupération de la variation de tension aux bornes de l'élément piézoélectrique z permet d'imager la topographie de l'échantillon.

1.1.2 Développement des sondes thermiques et application dans le STM et l'AFM

Les dispositifs du microscope à effet tunnel et du microscope à force atomique sont capables d'imager la topographie d'un échantillon avec une résolution spatiale d'une dizaine de nanomètre. En 1986, Williams et Wickramasinghe ont présenté le Scanning Thermal Profiler où la pointe en tungstène est remplacée par un microthermocouple sensible aux propriétés thermiques d'un échantillon (figure 1.2) ¹⁶. Les auteurs ont pu alors imager la topographie d'un échantillon en se basant sur la perte de chaleur du microthermocouple.

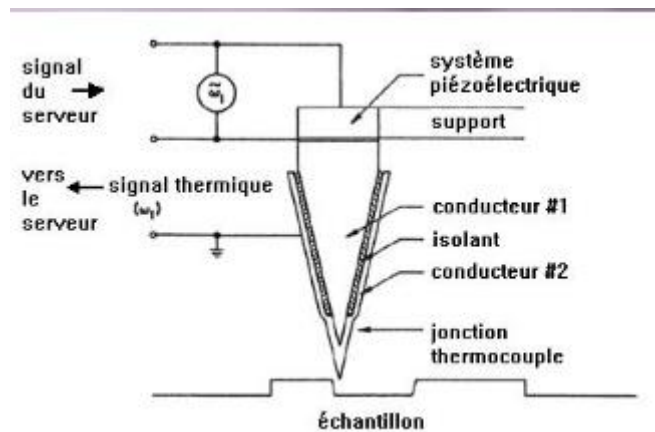


Figure 1.2 : Schéma de fonctionnement du premier SThM sur base STM ¹⁶.

Le développement du microscope thermique a connu beaucoup d'étapes, de l'utilisation du STM jusqu'aux SThM (Scanning Thermal Microscope) commerciaux ¹⁷. Les mesures au STM requièrent un contrôle précis de la distance entre l'échantillon et la pointe car le transfert de chaleur entre eux est crucial pour réussir une mesure précise de la température. Une petite variation de distance entre la sonde et l'échantillon affecte grandement la résistance thermique et donc le résultat de la mesure. Pour résoudre ce problème, un système d'asservissement est utilisé mais cet ajout augmente la complexité du système. Un autre inconvénient est que le STM n'est utilisable que sur les matériaux métalliques. Les semiconducteurs étant d'un très grand intérêt, l'AFM remplace le STM, non seulement le champ d'application est plus large mais aussi parce qu'il est plus simple avec l'AFM de conserver une interaction pointe-échantillon constante ¹⁷.

Pour un SThM ayant pour base un AFM, la température est mesurée par un élément sensible aux variations de température placé sur le bout de la pointe. La température de surface est donc étudiée par les échanges de chaleur entre la sonde et l'échantillon. Le transfert thermique entre pointe et échantillon est complexe et fait l'objet d'études notamment pour améliorer l'interprétation des données expérimentales ¹⁸⁻²². Le transfert thermique de chaleur est principalement due à la conduction solide-solide, aux échanges via l'environnement, l'effet du transfert radiatif est supposé négligeable comparé aux deux effets précédemment cités. De plus, la surface de l'échantillon en contact avec l'élément sensible à la température est imparfait, dû à la rugosité de la sonde par exemple, et sous atmosphère non contrôlée une fine couche d'eau est présente sur la surface de l'échantillon contribuant au transfert solide-liquide-solide ^{8,10,21-}

24.

De nombreux détecteurs de température peuvent être imaginés à partir de différentes lois fondamentales de la physique. Le principe du thermocouple est très répandu. Quand la sonde parcourt chaque point de l'échantillon, le transfert thermique entre la sonde et l'échantillon modifie la température de la sonde ¹⁷. D'autres types de sondes ont été développés, basés sur d'autres phénomènes en lien avec la température telle que la variation de la résistance électrique de la sonde en fonction de sa température ^{25,26}, comme la sonde thermique en fil de Wollaston ¹⁰, ou encore de la déformation d'un cantilever composite où l'expansion thermique est différente pour chaque composant du cantilever ²⁷.

Les techniques SThM ont été développées depuis 20 ans et ont été appliquées dans de nombreux domaines, tel que l'industrie de la microélectronique où la miniaturisation des circuits intégrés induit un échauffement critique des composants ¹. L'imagerie thermique ^{9,27-29} et la caractérisation des propriétés thermiques ³⁰⁻³² permettent la compréhension des comportements thermiques des matériaux. Le principal challenge réside dans l'interprétation des données complexifiées par l'incertitude de l'échange de chaleur entre l'échantillon et la pointe de par la rugosité de cette dernière ⁶. Deux exemples permettent de montrer les progrès dans le domaine ainsi que les résolutions spatiales et thermiques atteintes jusque maintenant.

Le premier est celui de Wischnath *et al* ³³ qui en 2008, étudient, via un microscope à effet tunnel, le transfert de chaleur uniquement par effet radiatif grâce à un vide très poussé. A distance (quelques nanomètres) la conduction solide-solide n'est plus possible et étant sous vide le film d'eau est négligeable. Utilisant uniquement le transfert de chaleur radiatif (onde évanescente de surface), ce dispositif (Nearfield SThM : NSThM) est capable d'imager en température, avec une sonde type thermocouple or/platine, avec une résolution de quelques nanomètres une surface d'or.

Le second exemple est celui de Menges *et al* ³⁴ qui en 2016, étudient via un microscope à force atomique et une sonde thermorésistive, l'échauffement par effet joule d'une nanostructure d'or. Les mesures sont menées sous ultra vide ($<10^{-7}$ Pa) afin d'éviter tout phénomène de conduction/convection de l'air entre l'échantillon et la sonde. Les auteurs parviennent à déterminer la température réelle de l'échantillon avec une résolution thermique de 7 mK et une résolution spatiale inférieure à 10 nm.

Les performances atteintes lors de ces deux études sont remarquables, cependant il faut noter les conditions expérimentales extrêmes qui limitent les applications industrielles.

La limitation de la résolution spatiale des sondes SThM basées sur l'AFM vient principalement du mode de fabrication de ces sondes. L'émergence de la photolithographie permet la

fabrication de sondes améliorant grandement la résolution spatiale (inférieure à 50nm) ²⁹. Les techniques SThM basées sur l'expansion thermique des sondes ont une haute résolution spatiale cependant elles nécessitent une source d'échauffement externe ³⁵. Il est possible d'envisager une résolution spatiale de quelques nanomètres avec le développement de la nanofabrication. Les techniques SThM ont une résolution annoncée en température allant jusqu'à 10^{-2} K ^{6,36} et une résolution temporelle inférieure à la microseconde limitée par le temps de réponse de la sonde elle-même ³⁷. Au-delà de la mesure de la température, le SThM est capable de mesurer la conductivité thermique de matériaux, avec une sonde thermorésistive en Wollaston par exemple, ce qui en fait un outil de caractérisation thermique majeur ^{6,10,24,26}.

1.2 Caractérisation thermique par voie optique

Les méthodes optiques présentent une bonne alternative à la microscopie thermique à sonde locale pour la mesure de température et ont été largement utilisées dans la recherche et l'industrie de par leur caractère non destructif et non invasif. Certaines techniques sont basées sur les caractéristiques d'un matériau à avoir ses propriétés optiques variant avec la température, comme son émissivité ou sa réflectance ³⁸. La température peut être mesurée en focalisant une source lumineuse sur la zone d'intérêt et à en observer les variations de réflexion de la surface. La thermographie infrarouge et la thermoréflectance sont basées sur ce principe ⁴. La résolution spatiale de ces techniques de mesure de la température de surface dépend de la taille de la zone éclairée par la source lumineuse (source laser) focalisée. De nombreuses recherches ont été menées pour augmenter la résolution spatiale et la précision de ces techniques. Cependant la taille du spot laser ne peut être indéfiniment poussée vers les petites échelles à cause de la limite de diffraction. Cette limite de diffraction est dépendante de la longueur d'onde de la source d'excitation et de l'angle de convergence déterminé par l'ouverture numérique de l'objectif. Pour ces raisons il est difficile pour ces techniques d'atteindre des résolutions spatiales inférieures au micromètre.

D'autres perspectives de cartographie thermique par voie optique ont été élaborées par la détection de la température de micro et nanoéchantillons comme des nanoparticules. Ces techniques de thermométrie optiques, telles que la thermométrie Raman et la thermométrie basée sur le Rapport des Intensités de Fluorescence (RIF), sont basées sur la dépendance en température des bandes électroniques de matériau. La température est alors évaluée par l'étude du spectre des photons émis par le matériau. La résolution n'est pas limitée par la limite de diffraction mais par la taille de l'objet étudié.

1.2.1 Thermométrie par photoluminescence des terre-rares

La luminescence de matériaux massifs est utilisée depuis les années 1990 pour la mesure de température ³⁹⁻⁴⁴. L'effet de la température sur la luminescence des ions lanthanides a mené à plusieurs projets d'élaboration de détecteurs de température sous diverses formes comme des sondes moléculaires, où des molécules organiques fluorescentes sont organisées sous forme d'agrégats d'une centaine de nanomètres ⁴⁵, parfois en combinaison avec des fibres optiques ^{46,47}. Récemment, des sondes à base de lanthanides ⁴⁸, sous forme de microparticules et nanoparticules ^{49,50}, ont été étudiées sous forme de solution ou de peinture comme détecteur de température en recouvrant un échantillon et permettent d'estimer les variations de température de surface de cet échantillon. Le désavantage de ces particules est qu'elles nécessitent une excitation très énergétique (Laser bleu, UV) pour provoquer la luminescence par effet Stokes ⁵¹. Ces sources sont souvent couteuses et difficiles à mettre en place notamment dû à leurs dimensions et les contraintes d'utilisation. Afin de s'abstenir de ces sources énergétiques, de nouvelles sources ont été étudiées pour provoquer l'up-conversion, mécanisme optique dont sont capables les matériaux dopés par des lanthanides. Dans le cadre de l'up-conversion, la longueur d'onde de la source excitatrice est moins énergétique que la longueur d'onde du spectre d'émission du matériau ⁵¹. Les matériaux luminescents par up-conversion sont composés d'un cristal hôte (fluorites, oxydes, phosphates ou sulfites d'ions métalliques) dopés avec un ou plusieurs ions lanthanides trivalents ⁵². Les dopants permettent une photoluminescence lorsqu'ils sont excités par de l'UV/visible par effet Stokes. Ce qui est remarquable c'est leur capacité à émettre, par effet anti-stokes, dans le visible avec une source excitatrice moins énergétique. La figure 1.3 montre un spectre d'émission d'une particule photoluminescente par up-conversion (upconverting nanoparticule, UCPN) préparée par la méthode de co-précipitation ⁵³. Sur ce spectre, nous observons que la variation de la température diminue les intensités de fluorescence aux alentours de 520-530 nm par rapport aux intensités aux alentours de 540-560 nm. Ces UCPN sont dans l'eau, l'un des intérêts de l'up-conversion est l'utilisation de source proche infrarouge (NIR, ici 920 nm). L'eau est transparente aux sources NIR, ainsi, l'up-conversion permet l'utilisation de nanoparticule pour estimer la température dans des tissus vivants ⁵³.

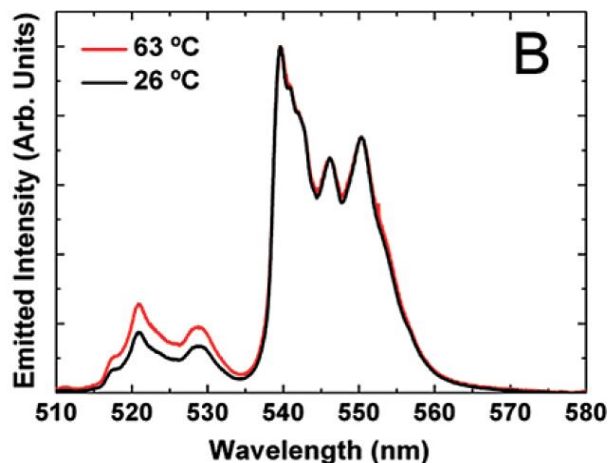


Figure 1.3 : Spectre d'émission de nanoparticules de NaYF₄:Yb,Er d'environ 18 nm excitées par une source à 920nm dans de l'eau à 26°C et 63°C ⁵³.

La luminescence par up-conversion, que nous décrirons plus en détail dans les chapitres 2 et 3, est le résultat d'un processus de photoexcitation non-linéaire. Dans ce processus, deux photons de basse énergie sont absorbés par les dopants. Suite à l'absorption des photons de basse énergie, l'émission d'un photon plus énergétique est possible. Plusieurs revues sur les matériaux, la conception et les propriétés spectrales des UCNPs sont fournies par Wang *et al* ⁵⁴ ainsi que par Auzel ⁵¹. Nombre de méthodes de synthèse de matériau dopés Ln³⁺ sont présentées dans la littérature ^{55–59}, des exemples de matériaux, issus de ces méthodes de synthèse, sont donnés dans le tableau 1.1.

Matériau	$\lambda_{\text{émetteur}}$ [nm]	Diamètre [nm]	Référence
NaYF ₄ : Yb, Er	521, 539, 651	30-120	60
NaYF ₄ : Yb, Er, Gd	538, 667	20-30	61
NaYF ₄ : Yb, Tm	449, 474, 644, 693, 800	14	62
BaYF ₄ : Yb, Tm	475, 650, 800	15	63
Y ₂ O ₃ : Yb, Er	550, 660	200	64
LuPO ₄ : Yb, Tm	526, 550, 657, 667	7	65
Lu ₂ O ₃ : Yb, Er	662	40	66
YVO ₄ : Yb, Er	525, 550	39	67

Tableau 1.1 : Exemple d'UCNPs avec une luminescence bleue, verte, rouge ou proche infrarouge suite à une excitation à 980nm, la position des pics d'émission ainsi que le diamètre des UCNPs.

Les émissions de fluorescence des UCNPs présentées dans le tableau 1.1 couvrent un large éventail de longueur d'onde du visible détectable par des spectromètres commerciaux courants. Les émissions de fluorescence de ces matériaux sont obtenues par up-conversion via une excitation laser de longueur d'onde 980 nm très courante et facile d'utilisation. Enfin la taille caractéristique de ces matériaux assure une résolution spatiale de la température allant de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres.

Des recherches sur l'efficacité quantique des UCNPs, ce qui correspond au ratio intensité de luminescence sur l'intensité de la source d'excitation, ont été menées^{68,69}. Rodríguez *et al* décrivent que du fait de sa non-linéarité, l'efficacité quantique est fonction de la densité de puissance excitatrice plutôt que de la valeur du pourcentage de dopants⁶⁸. Boyer et Van Veggel ont décrit une technique pour mesurer l'efficacité quantique absolue de certains nanomatériaux, indiquant que l'efficacité quantique dans les nanoparticules était de l'ordre de 0.005% jusqu'à 0.3% pour des particules de 10 à 100nm alors qu'elle était de l'ordre de 3% pour le matériau massif⁶⁹.

La sensibilité à la température dépend de la température du procédé de fabrication des matériaux car il change le gap énergétique entre les deux niveaux excités, c'est le cas pour l' Er^{3+} dans le cristal hôte ZnO⁷⁰. Les UCNPs sont plus sensibles à la température quand le recuit est à haute température. En général, la température affecte plus fortement l'intensité des spectres d'émission des nanocristaux plutôt que ceux du matériau massif⁷¹. La raison est la présence de défauts de surface ayant une importance prépondérante avec la diminution en taille. En conséquence, la dépendance en température du rapport d'intensité (méthode RIF) est renforcée par les fortes interactions électron-phonon^{51,52,54,72}.

La grande majorité des recherches dans le domaine des UCNPs sont faites avec une source d'excitation émettant dans le proche infrarouge, aux alentours de 980nm. Ces recherches sont souvent associées à des mesures de température intracellulaire ainsi les matériaux doivent être biocompatibles. La mesure quant à elle est faite soit sur une grande quantité d'UCNPs simultanément (pastille ou solution de colloïde) ou à travers un microscope confocal en supposant que le point lumineux mesuré provient d'une particule unique⁷³. Des alternatives visant à étudier la mesure de température par une particule unique ont été exploitées^{74,75}. La particule micro ou nanométrique était placée sur le bout d'une fibre optique, sur un guide d'onde de silice ou encore à l'extrémité d'une pointe en tungstène d'un microscope AFM.⁷⁶⁻⁸¹

Ces UCNPs de très petites dimensions promettent une résolution spatiale dépendante de leur taille. Cependant l'utilisation de sources proches infrarouge implique, notamment dans le cas de l'utilisation des niveaux thermiquement couplés de l' Er^{3+} $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$, un codopage avec de l' Yb^{3+} et donc un échauffement du capteur de température^{82–84}.

1.2.2 Thermométrie Raman

La thermométrie Raman est une autre méthode optique pour caractériser les matériaux semi-conducteurs^{85,86}. Le signal Raman est dû à une diffusion inélastique au sein du réseau cristallin d'un matériau, sa mesure revient donc à mesurer la vibration du réseau du matériau lorsqu'il interagit avec des photons incidents. La différence de température entraîne une modification des vibrations au sein du réseau cristallin, ce qui affecte le signal Raman par la variation des intensités, des fréquences et de la largeur des pics composants le spectre. Quand la température augmente, le pic Stokes (moins énergétique que le pic d'excitation) diminue tandis que le pic Anti-Stokes (plus énergétique que le pic d'excitation) augmente. Simultanément, le pic Raman se décale vers des nombres d'ondes plus faibles (donc moins énergétiques) et s'élargit. Ces caractéristiques permettent d'utiliser le spectre Raman pour mesurer la température sans contact.

Ces dernières années, la thermométrie Raman a été utilisée pour la thermographie et pour la mesure de propriétés thermiques de différents matériaux, comme le silicium, GaN et les nanotubes de carbone (CNTs)^{86–88}. La résolution de la thermométrie micro-Raman est limitée par la taille du point de focalisation du laser. Pour l'appliquer à la thermique aux nanoéchelles, à l'instar des techniques de fluorescence précédemment citées, un matériau de taille micro/nanométrique est utilisé afin de sonder la température de surface d'un échantillon. Ceci rend possible la thermométrie Raman aux nano-échelles si le signal Raman provenant de ce nano-échantillon est détectable. De nombreux matériaux peuvent être utilisés dans ce but, par exemple, un nanotube de carbone à simple paroi (Single-Walled Carbon NanoTubes, SWCNTs), avec une taille caractéristique inférieure à 100 nm, peut être utilisé comme nanocapteur de température. D'autres matériaux comme les nanofils de silicium⁸⁹ et le graphène⁹⁰, matériaux prometteurs pour l'industrie, peuvent être utilisés comme nanocapteurs de température grâce à la forte dépendance en température du signal Raman de ces matériaux.

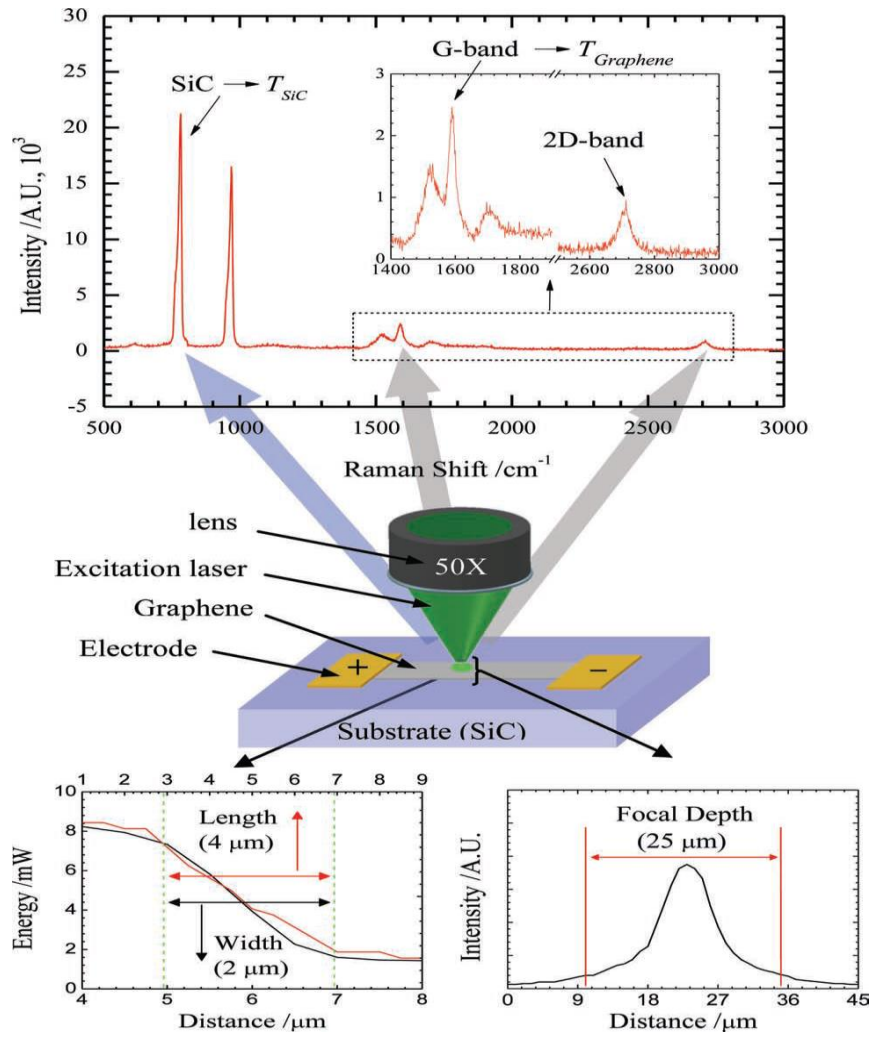


Figure 1.4 : Schéma du montage de Yue *et al*, le laser est focalisé sur la couche de graphène elle-même sur une couche de SiC chauffée par effet joule ⁹¹.

Yue *et al* ⁹¹ ont obtenu une thermographie en profondeur d'un échantillon de graphène par thermométrie Raman (fig 1.4). Le laser est focalisé sur la couche de graphène déposé sur une couche de silicium (SiC) chauffée par effet joule. Du spectre Raman, les températures du graphène et du SiC sont mesurées et séparées. La résolution de cette technique est dépendante du matériau dont est issu le spectre Raman, ainsi pour le travail de Yue *et al* ⁹¹ le graphène est formé de trois couches d'une épaisseur totale de 1nm, le substrat en SiC est pénétré par le laser sur une épaisseur de quelques micromètres. La résolution étant dépendante de la taille de l'objet étudié, la résolution en profondeur de la température est donc de 1nm pour le graphène et de quelques micromètres pour le SiC.

1.2.3 Excitation locale de micro/nanocapteur de température optique

La thermométrie par voie optique aux micro et nano échelles est possible via des éléments micro et nanométriques dispersés sur une surface. Cependant la limite de diffraction des sources d'excitation essentielles à la thermométrie Raman et à la thermométrie par fluorescence limite la résolution en température. En effet la zone éclairée contient soit plusieurs particules et donc l'information sur la température concerne la zone éclairée, soit une particule est éclairé et fournit l'information thermique locale mais cela impose alors un espacement des particules conséquent. Pour remédier à ce problème de résolution des dispositifs exploitant la thermométrie optique ont été développés et reposent sur le principe de la microscopie optique en champ proche ⁹².

Une méthode d'outrepasser la barrière de diffraction est de placer la source d'excitation ou la détection en champ proche, dans le cas de méthodes optiques, à une distance inférieure à la longueur d'onde utilisée/détectée. Cette technique s'appelle Near-field Scanning Optical Microscopy (NSOM) et est capable de détecter des phénomènes, comme la détection de molécules sur une surface, inférieurs à 100 nm en traitant les interactions des ondes électromagnétiques avec les objets étudiés ⁹³. Elle consiste à placer une sonde, par exemple une pointe AFM, à proximité de l'échantillon à étudier et à éclairer la surface située sous la sonde.

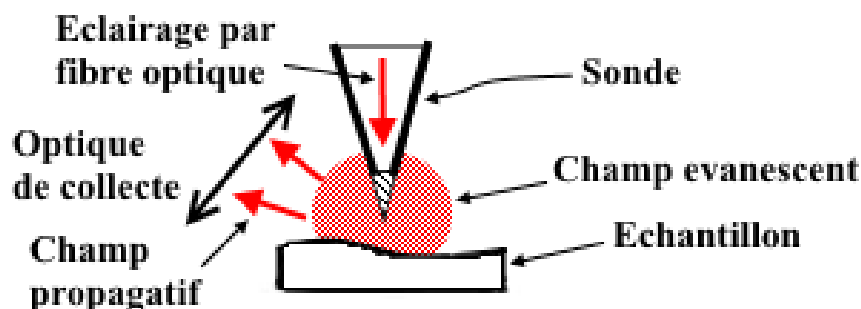


Figure 1.5 : NSOM en mode illumination.

Le NSOM se présente sous deux modes : avec ouverture, et sans ouverture. Ce qui définit le mode est la sonde utilisée. Selon le mode, est utilisée soit une sonde type fibre optique capable d'éclairer la surface (ouverture), ou est utilisée une sonde que l'on éclaire en champ lointain (sans ouverture).

L'ouverture peut être utilisée pour confiner la source d'excitation afin d'exciter également la surface à étudier. Une résolution spatiale de 25 nm pour une imagerie de surface a été atteinte en approchant le détecteur de la surface ⁹⁴. Un exemple de sonde ouverte est présenté dans la figure 1.5. Dans le cas de la figure 1.5, une fibre optique est placée à proximité de l'échantillon grâce à un AFM par exemple. L'éclairage de la fibre optique est confiné à sa sortie car l'ouverture est inférieure à la longueur d'onde de l'éclairage. Le champ évanescent produit éclaire localement l'échantillon ce qui induit des ondes propagatives détectables en champ lointain par réflexion ou transmission ⁹⁴.

Dans le cas de la sonde sans ouverture, c'est la proximité de la sonde AFM et de l'échantillon qui confine la source lumineuse. Un laser est utilisé pour irradier le côté de la pointe. Un renforcement du champ optique apparaît sur une petite région sous la pointe, et dès que la pointe est utilisée en mode tapping, le montage devient un A-NSOM (Apertureless NSOM). Le confinement optique induit par la pointe AFM fait résonner les plasmons, ce qui permet l'imagerie de surface. Une résolution spatiale de 10 nm est possible, elle est fortement dépendante de la géométrie de la pointe, la taille du confinement étant fonction de la taille et de l'angle de convergence de la pointe ⁹⁵. Il est également possible aujourd'hui de fonctionnaliser les pointes, d'augmenter le confinement et d'exalter le champ à leur extrémité grâce aux nano-antennes. Ces antennes ont un fort effet inductif, dû aux courants et à leurs charges, augmentant encore l'effet du champ sur une surface de quelques nanomètres ⁹⁶.

Sachant que les thermométries optiques types Raman et Fluorescence nécessitent une source d'excitation, le microscope en champ proche est le plus approprié. Rappelons que le NSOM à ouverture et à sonde diffusante permet l'éclairage de zone nanométrique, il devient alors possible d'éclairer séparément des nanocapteurs de température qui sont spatialement proches. Kühn *et al* ⁹⁷ ont utilisé une nanoparticule d'or, déposée sur une pointe AFM, pour exploiter en champ proche la fluorescence produite par le confinement de la source sur des molécules séparées les unes des autres. Antérieur à cette étude, Emory *et al* ⁹⁸ ont exploité le spectre Raman d'une surface par le biais d'une nanoparticule d'argent fixée sur une pointe.

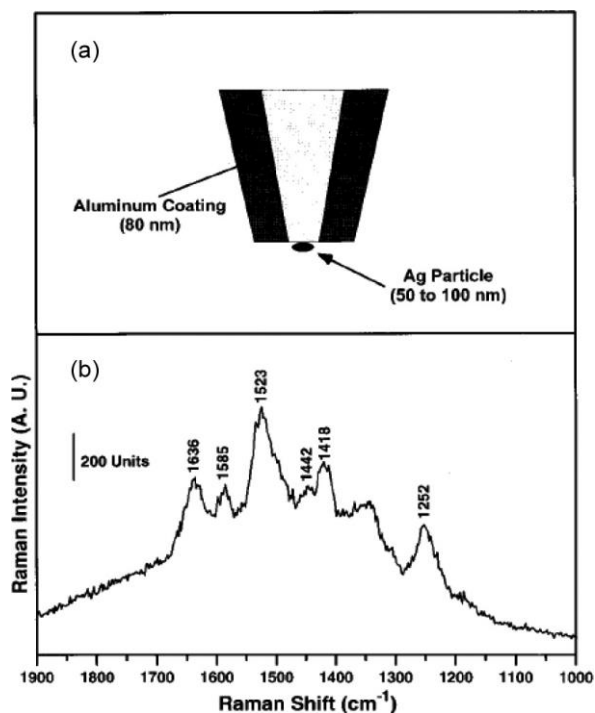


Figure 1.6 : a) Schéma d'une nanoparticule d'argent sur une pointe ; b) Spectre Raman produit par le confinement de la source sur une molécule de Rhodamine 6G ⁹⁹.

Une autre étude de la même équipe a poussé la mesure jusqu'à la détection du signal Raman d'une seule molécule de rhodamine 6G avec le même principe ⁹⁹. La figure 1.6 illustre le montage de Emory et Nie et le spectre Raman produit par le confinement de la source sur une molécule de Rhodamine 6G. La température peut être déterminée par l'étude du spectre Raman, par le décalage du pic Raman ou son élargissement. Théoriquement, la résolution spatiale de la température mesurée par un effet de confinement dû à une nanoparticule est principalement déterminée par la taille de la nanoparticule.

1.2.4 Couplage d'un microscope type AFM et d'une particule dopée Erbium pour la mesure de température locale

Nous avons vu que le SNOM permet d'exciter localement des nanocapteurs de température placées sur une surface et d'en extraire la température. Aigouy *et al* en 2005 ont eu l'idée d'utiliser la sonde AFM comme support d'une nanoparticule fluorescente (figure 1.7) ^{2,75}. Cette méthode permet d'étudier la topographie de l'échantillon et d'utiliser une nanoparticule unique pour détecter la température de surface de cet échantillon. La nanoparticule de verre dopée Erbium est positionnée grâce à la sonde AFM en chaque point de la zone à étudier. Eclairée par

une source proche infrarouge, le spectre de luminescence est étudié et la température est déterminée par la méthode RIF^{75,100}.

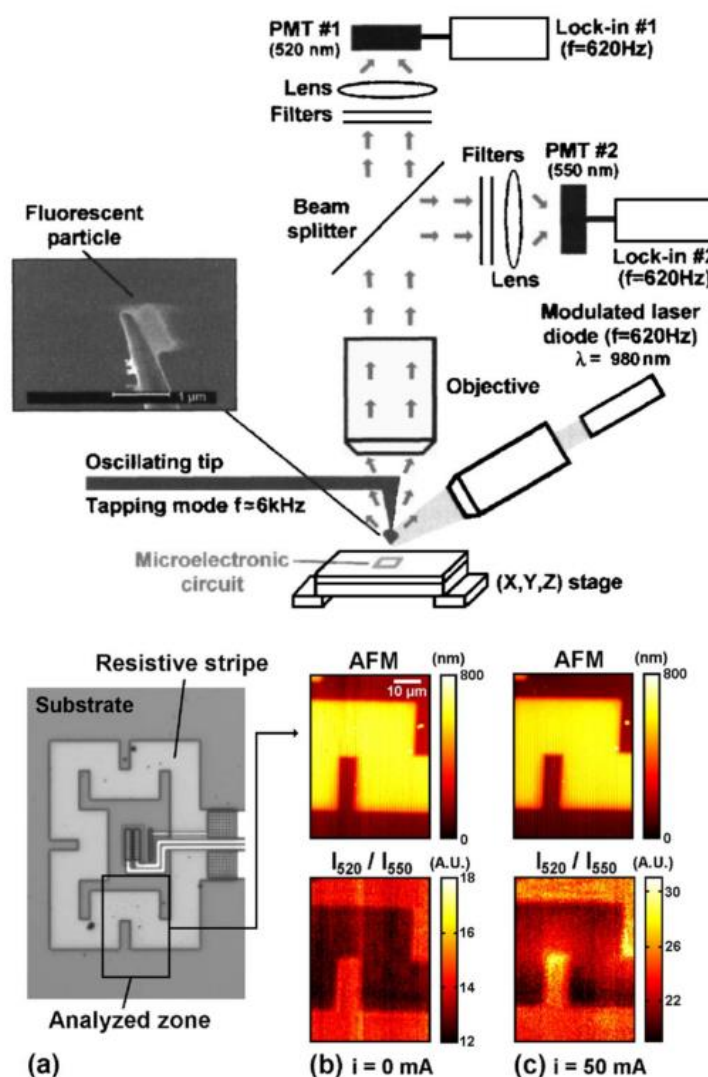


Figure 1.7 : Montage expérimental de Aigouy *et al* et résultats sur une résistance chauffée par effet Joule².

La mesure de température d'un cristal dopé placé sur l'apex d'une sonde a été utilisé par Sayoud *et al*¹⁰¹, où un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) est collé sur la pointe d'une sonde thermorésistive en Wollaston, l'objectif étant de pouvoir effectuer et corréler des mesures de température locale et des mesures de conductivité thermique. Dans cette dernière étude, la taille du capteur de température est micrométrique (env. $20\mu\text{m}$) mais la source d'excitation est un laser à 655 nm de faible puissance. Les auteurs font état du non-échauffement de leur capteur de température à cette longueur d'onde et à faible puissance laser. Avec cette sonde, l'équipe propose de mesurer la température locale ainsi que les propriétés thermiques d'un échantillon

grâce au couplage sonde de Wollaston/microcristal dopé Er^{3+} . Notre travail de thèse s'inscrit dans la continuité de cette étude.

1.3 Comparaison des différentes méthodes et choix de l'axe de recherche

Les limitations et les restrictions des méthodes présentées dans ce chapitre sont principalement dues aux différentes conditions expérimentales (type d'échantillon, environnement expérimental...)

Le SThM est issu d'un long développement, les plateformes et les systèmes utilisés ont évolué avec le temps et offrent dorénavant une grande variété de capteurs de température basés sur différents principes physiques. Le SThM permet des mesures de température locale, mais aussi de conductivité thermique locale avec des résolutions en température, temporelle et spatiale satisfaisantes. De toutes les méthodes présentées dans ce chapitre, la microscopie thermique est la plus prometteuse pour la caractérisation de micro et nanomatériaux aussi bien dans le cadre de recherches académiques et que pour des applications industrielles.

Les méthodes optiques permettant la caractérisation de nanocomposants sont largement utilisées pour la mesure de températures aux nanoéchelles. Elles sont particulières car elles se destinent surtout à l'imagerie en température d'échantillon dont des éléments thermosensibles sont placés in-situ. Cependant ces cibles thermosensibles traduisent uniquement le comportement thermique des zones dans lesquelles elles sont placées. Elles sont particulièrement utiles dans l'imagerie de molécules ou de cellules. Le défi de cette méthode est dans la préparation de ces nanocibles et la détection des signaux provenant de ces nanocibles.

Le NSOM outrepassa la barrière de diffraction des microscopes optiques classiques et permet une mesure de température d'une région spatialement restreinte. La mesure de température à l'aide du NSOM utilise les mêmes principes que la mesure de température de nanocibles (fluorescence et Raman), à condition que l'échantillon réponde correctement au stimulus provoqué par le confinement de la source lumineuse et produise des signaux interprétables. Notons le problème lié au fort échauffement provoqué par le champ optique. Selon l'application, il est important de vérifier l'échauffement en fonction de l'intensité du champ optique et prévoir cependant suffisamment d'intensité lumineuse pour provoquer un signal de fluorescence/Raman détectable.

Le tableau 1.2 regroupe les résolutions spatiales, résolutions en température et résolutions temporelles des techniques exposées dans ce chapitre ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Les techniques exposées dans ce chapitre présentent des avantages et des inconvénients. Il est intéressant d'utiliser les méthodes optiques car ces dernières ne nécessitent pas de calibration particulière cependant la résolution spatiale de ces techniques sont limitées par la limite de diffraction. Pour outrepasser cette limite de diffraction, l'utilisation de microscope champ proche est possible soit en excitant des zones restreintes soit en utilisant une particule unique sur une sonde AFM.

Dans ce travail de thèse nous avons choisi de coupler une sonde thermorésistive en Wollaston et un microcristal fluorescent dopé Erbium car ils présentent de grands avantages. Le premier est la capacité du microcristal à fournir la température locale avec un minimum d'échauffement lorsqu'il est excité par une source laser rouge peu puissante. Le second est la capacité de la sonde de Wollaston de cartographier finement la conductivité thermique des matériaux. La combinaison de ces deux techniques assurerait alors une cartographie des propriétés thermiques via la sonde de Wollaston et une cartographie en température via le spectre d'émission du microcristal d'un échantillon.

Méthode	δx (μm)	δT (K)	δt (μs)	Avantages	Inconvénients
Fluorescence	10^{-1}	10^{-2}	10	-Flexibilité des montages expérimentaux pour la mesure de température. -Grande sensibilité à la variation de température.	-Le photoblanchiment limite à long terme la détermination des intensités et du temps de vie. -Sources et détecteurs peuvent être très chers -Acquisition lente.
Raman	1	10^{-1}	10^6	-Aucune préparation d'échantillon. -Travail sur les solides comme les liquides. -Volumes très petits peuvent être sondés.	-Technique très lente, $0,5 \text{ point.s}^{-1}$. -Résolution limitée à la limite de diffraction. -Température de surface uniquement.
SThM	10^{-1}	10^{-1}	10^2	-Utilise des sondes AFM et thermiques, mesure de température, de conductivité thermique et de rugosité de surface. -Résolution sub-micrométrique.	-Acquisition lente -Limité au solide -Connaissances sur les transferts de chaleur échantillons/sonde requises
NSOM	10^{-2}	10^{-1}	10	-Résolution spatiale inférieure à la limite de diffraction.	-Acquisition lente. -Atmosphère contrôlée (vide parfois) et/ou température cryogénique requises.

Tableau 1.2 : Récapitulatif des différentes méthodes de mesure de température présentées lors de ce chapitre.

Références

1. Altet, J., Claeys, W., Dilhaire, S. & Rubio, A. Dynamic Surface Temperature Measurements in ICs. *Proc. IEEE* **94**, 1519–1533 (2006).
2. Aigouy, L., Tessier, G., Mortier, M. & Charlot, B. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 184105 (2005).
3. Cahill, D. G., Goodson, K. & Majumdar, A. Thermometry and Thermal Transport in Micro/Nanoscale Solid-State Devices and Structures. *J. Heat Transfer* **124**, 223 (2002).
4. Brites, C. D. S. *et al.* Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale* **4**, 4799 (2012).
5. Cahill, D. G. *et al.* Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 1–45 (2014).
6. Gomès, S., Assy, A. & Chapuis, P.-O. Scanning thermal microscopy: A review. *Phys. status solidi A* **212**, 477–494 (2015).
7. Kuo, C. Y. *et al.* Nano Temperature Sensor Using Selective Lateral Growth of Carbon Nanotube Between Electrodes. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **6**, 63–69 (2007).
8. Gomes, S. & Assy, A. Temperature-dependent capillary forces at nano-contacts for estimating the heat conduction through a water meniscus. *Nanotechnology* **26**, 355401 (2015).
9. Hammiche, A., Hourston, D. J., Pollock, H. M., Reading, M. & Song, M. Scanning thermal microscopy: Subsurface imaging, thermal mapping of polymer blends, and localized calorimetry. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **14**, 1486–1491 (1996).
10. Cretin, B., Gomes, S., Trannoy, N. & Vairac, P. in *Microscale and Nanoscale Heat Transfer* 181–238 (2007).
11. Fischer, L. H., Harms, G. S. & Wolfbeis, O. S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 4546–4551 (2011).
12. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **49**, 339–427 (2016).
13. Binnig, G. & Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **126**, 236–244 (1982).
14. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
15. Nguyen, C. V, Ye, Q. & Meyyappan, M. Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology. *Meas. Sci. Technol.* **16**,

- 2138–2146 (2005).
16. Williams, C. C. & Wickramasinghe, H. K. Scanning thermal profiler. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1587–1589 (1986).
 17. Majumdar, A., Carrejo, J. P. & Lai, J. Thermal imaging using the atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2501–2503 (1993).
 18. Kittel, A. *et al.* Near-field heat transfer in a scanning thermal microscope. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 1–4 (2005).
 19. Chapuis, P.-O., Greffet, J.-J., Joulain, K. & Volz, S. Heat transfer between a nano-tip and a surface. *Nanotechnology* **17**, 2978–2981 (2006).
 20. Müller-Hirsch, W., Kraft, A., Hirsch, M. T., Parisi, J. & Kittel, A. Heat transfer in ultrahigh vacuum scanning thermal microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **17**, 1205 (1999).
 21. Shi, L. & Majumdar, A. Thermal transport mechanisms at nanoscale point contacts. *J. Heat Transf. Asme* **124**, 329–337 (2002).
 22. Park, K., Cross, G. L. W., Zhang, Z. M. & King, W. P. Experimental Investigation on the Heat Transfer Between a Heated Microcantilever and a Substrate. *J. Heat Transfer* **130**, 102401 (2008).
 23. Luo, K. Sensor nanofabrication, performance, and conduction mechanisms in scanning thermal microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **15**, 349 (1997).
 24. Guo, F. A., Trannoy, N. & Gerday, D. An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1159–1166 (2005).
 25. Pylkki, R., Moyer, P. & West, P. Scanning near-field optical microscopy and scanning thermal microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3785–3790 (1994).
 26. Tovee, P. D. *et al.* Nanoscale resolution scanning thermal microscopy using carbon nanotube tipped thermal probes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1174–81 (2014).
 27. Nakabeppu, O., Chandrachud, M., Wu, Y., Lai, J. & Majumdar, A. Scanning thermal imaging microscopy using composite cantilever probes. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 694–696 (1995).
 28. Oesterschulze, E. Thermal imaging of thin films by scanning thermal microscope. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **14**, 832 (1996).
 29. Shi, L., Plyasunov, S., Bachtold, A., McEuen, P. L. & Majumdar, A. Scanning thermal microscopy of carbon nanotubes using batch-fabricated probes. *Appl. Phys. Lett.* **77**,

- 4295 (2000).
30. Ruiz, F., Sun, W. D., Pollak, F. H. & Venkatraman, C. Determination of the thermal conductivity of diamond-like nanocomposite films using a scanning thermal microscope. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1802 (1998).
 31. Florescu, D. I. *et al.* Thermal conductivity of fully and partially coalesced lateral epitaxial overgrown GaN/sapphire (0001) by scanning thermal microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1464 (2000).
 32. Lefèvre, S., Volz, S., Saulnier, J.-B., Fuentes, C. & Trannoy, N. Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2418 (2003).
 33. Wischnath, U. F., Welker, J., Munzel, M. & Kittel, A. The near-field scanning thermal microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 73708 (2008).
 34. Menges, F. *et al.* Temperature mapping of operating nanoscale devices by scanning probe thermometry. *Nat. Commun.* **7**, 10874 (2016).
 35. Varesi, J. & Majumdar, A. Scanning Joule expansion microscopy at nanometer scales. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 37–39 (1998).
 36. Kim, K., Jeong, W., Lee, W. & Reddy, P. Ultra-high vacuum scanning thermal microscopy for nanometer resolution quantitative thermometry. *ACS Nano* **6**, 4248–4257 (2012).
 37. Majumdar, A. SCANNING THERMAL MICROSCOPY. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 505–585 (1999).
 38. Blackburn, D. L. Temperature Measurements of Semiconductor Devices - A Review. in *Twentieth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium* **20**, 70–80 (2004).
 39. Berthou, H. & Jørgensen, C. K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
 40. Dong, B. *et al.* Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er^{3+} - Yb^{3+} codoped Al_2O_3 . *Appl. Phys. Lett.* **90**, 23–25 (2007).
 41. Singh, A. K. & Rai, S. B. Upconversion and optical thermometry in Ho^{3+} : TeO_2 glass, effect of addition of PbO_2 and BaCO_3 . *Appl. Phys. B* **86**, 661–666 (2006).
 42. Tripathi, G., Rai, V. K. & Rai, S. B. Upconversion and temperature sensing behavior of Er^{3+} doped Bi_2O_3 - Li_2O - BaO - PbO tertiary glass. *Opt. Mater.* **30**, 201–206 (2007).
 43. Dong, B., Feng, Z. Q., Zu, J. F. & Bai, L. Strong visible up-conversion emissions and thermometric applications of Er^{3+} - Yb^{3+} codoped Al_2O_3 prepared by the sol-gel method.

- J. Sol-Gel Sci. Technol.* **48**, 303–307 (2008).
44. Li, C. R., Dong, B., Li, L. & Lei, M. K. Green and red up-conversion emissions and thermometric application of Er³⁺-doped silicate glass. *Chinese Phys. B* **17**, 224–227 (2008).
 45. Sun, L. N. *et al.* Temperature-sensitive luminescent nanoparticles and films based on a terbium (III) complex probe. *J. Phys. Chem. C* **114**, 12642–12648 (2010).
 46. Lee, B. Review of the present status of optical fiber sensors. *Opt. Fiber Technol.* **9**, 57–79 (2003).
 47. Sun, T., Zhang, Z. Y. & Grattan, K. T. V. Erbium/ytterbium fluorescence based fiber optic temperature sensor system. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4017–4022 (2000).
 48. Borisov, S. M. & Wolfbeis, O. S. Temperature-sensitive europium(III) probes and their use for simultaneous luminescent sensing of temperature and oxygen. *Anal. Chem.* **78**, 5094–5101 (2006).
 49. Stich, M. I. J., Schaeferling, M. & Wolfbeis, O. S. Multicolor fluorescent and permeation-selective microbeads enable simultaneous sensing of pH, oxygen, and temperature. *Adv. Mater.* **21**, 2216–2220 (2009).
 50. Brites, C. D. S. *et al.* A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale. *Adv. Mater.* **22**, 4499–4504 (2010).
 51. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–173 (2004).
 52. Wang, F. *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. *Nature* **463**, 1061–1065 (2010).
 53. Vetrone, F. *et al.* Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS Nano* **4**, 3254–3258 (2010).
 54. Wang, F. & Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 976 (2009).
 55. Zipfel, W. R. *et al.* Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 7075–80 (2003).
 56. Rahman, P. & Green, M. The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles. *Nanoscale* **1**, 214–24 (2009).
 57. Mader, H. S., Kele, P., Saleh, S. M. & Wolfbeis, O. S. Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **14**, 582–596 (2010).

58. Zhang, Y. W., Sun, X., Si, R., You, L. P. & Yan, C. H. Single-crystalline and monodisperse LaF₃ triangular nanoplates from a single-source precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3260–3261 (2005).
59. Boyer, J. C., Vetrone, F., Cuccia, L. A. & Capobianco, J. A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄ nanocrystals doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7444–7445 (2006).
60. Wang, Q., Tan, M. C., Zhuo, R., Kumar, G. A. & Riman, R. E. A Solvothermal Route to Size- and Phase-Controlled Highly Luminescent NaYF₄: Yb, Er Up-Conversion Nanocrystals. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1685–1692 (2010).
61. Kumar, R., Nyk, M., Ohulchanskyy, T. Y., Flask, C. A & Prasad, P. N. Combined Optical and MR Bioimaging Using Rare Earth Ion Doped NaYF₄ Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 853–859 (2009).
62. Xue, X.-J. *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺/TiO₂ nanocrystal colloidal solution. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 2028–2031 (2010).
63. Vetrone, F., Mahalingam, V. & Capobianco, J. A. Near-Infrared-to-Blue Upconversion in Colloidal BaYF₅:Tm³⁺,Yb³⁺ Nanocrystals. *Chem. Mater.* **21**, 1847–1851 (2009).
64. Kamimura, M., Miyamoto, D., Saito, Y., Soga, K. & Nagasaki, Y. Design of poly(ethylene glycol)/streptavidin coimmobilized upconversion nanophosphors and their application to fluorescence biolabeling. *Langmuir* **24**, 8864–8870 (2008).
65. Heer, S., Lehmann, O., Haase, M. & Güdel, H.-U. Blue, Green, and Red Upconversion Emission from Lanthanide-Doped LuPO₄ and YbPO₄ Nanocrystals in a Transparent Colloidal Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **42**, 3179–3182 (2003).
66. Yang, J. *et al.* Controllable Red, Green, Blue (RGB) and bright white upconversion luminescence of Lu₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ nanocrystals through single laser excitation at 980 nm. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 4649–4655 (2009).
67. Mialon, G. *et al.* High up-conversion efficiency of YVO₄:Yb,Er nanoparticles in water down to the single-particle level. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22449–22454 (2010).
68. Rodríguez, V. D., Tikhomirov, V. K., Méndez-Ramos, J., Del-Castillo, J. & Görrler-Walrand, C. Measurement of quantum yield of up-conversion Luminescence in Er³⁺-doped nano-glass-ceramics. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 2072–5 (2009).
69. Boyer, J.-C. & van Veggel, F. C. J. M. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **2**, 1417–1419 (2010).

70. Wang, X., Kong, X., Yu, Y., Sun, Y. & Zhang, H. Effect of annealing on upconversion luminescence of ZnO:Er³⁺ nanocrystals and high thermal sensitivity. *J. Phys. Chem. C* **111**, 15119–15124 (2007).
71. Marciniak, L., Prorok, K. & Bednarkiewicz, A. Size dependent sensitivity of Yb³⁺, Er³⁺ up-converting luminescent nano-thermometers. *J. Mater. Chem. C* **5**, 7890–7897 (2017).
72. Yi, G., Lu, H., Zhao, S., Ge, Y. & Yang, W. Synthesis , Characterization , and Biological Application of Size-Controlled Nanocrystalline NaYF₄ : Yb, Er Phosphors. *Nano Lett.* **4**, 2191–2196 (2004).
73. Kilbane, J. D. *et al.* Far-field optical nanothermometry using individual sub-50 nm upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **8**, 11611–11616 (2016).
74. Aigouy, L. *et al.* AC thermal imaging of a microwire with a fluorescent nanocrystal: Influence of the near field on the thermal contrast. *J. Appl. Phys.* **106**, 74301 (2009).
75. Aigouy, L., Lesueur, J., Bergeal, N. & Mortier, M. Imaging current paths in complex conductors by scanning fluorescence microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123113 (2012).
76. Maciel, G. S., Alencar, M. A. R. C., de Araújo, C. B. & Patra, A. Upconversion Emission of BaTiO₃ : Er³⁺ Nanocrystals: Influence of Temperature and Surrounding Medium. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 2143–2148 (2010).
77. Henry, D. M., Herringer, J. H. & Djeu, N. Response of 1.6 μm Er:Y₃Al₅O₁₂ fiber-optic temperature sensor up to 1520 K. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3447 (1999).
78. Santos, P. V, de Araujo, M. T., Gouveia-Neto, A. S., Medeiros Neto, J. A. & Sombra, A. S. B. Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er³⁺/Yb³⁺-codoped chalcogenide glass. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 578–580 (1998).
79. Messias, D. N., Vermelho, M. V. D., Gouveia-Neto, A. S. & Aitchison, J. S. All optical integrated upconversion fluorescence-based point temperature sensing system using Er³⁺-doped silica-on-silicon waveguides. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 476–479 (2002).
80. Wang, S., Westcott, S. & Chen, W. Nanoparticle luminescence thermometry. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11203–11209 (2002).
81. Saïdi, E. *et al.* Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy. *Nanotechnology* **20**, 115703 (2009).
82. Wang, H. *et al.* Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **4**, 1166–1169 (2010).
83. Sayoud, A., Jouart, J. P., Trannoy, N., Diaf, M. & Duvaut, T. Temperature measurements inside an Er³⁺–Yb³⁺ co-doped fluoride crystal heated by a NIR laser diode and probed

- by red-to-green upconversion. *J. Lumin.* **132**, 566–569 (2012).
84. Tikhomirov, V. K. *et al.* Optical nanoheater based on the Yb³⁺-Er³⁺ codoped nanoparticles. *Opt. Express* **17**, 11794–1198 (2009).
 85. Hart, T., Aggarwal, R. & Lax, B. Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon. *Phys. Rev. B* **1**, 638–642 (1970).
 86. Beechem, T., Graham, S., Kearney, S. P., Phinney, L. M. & Serrano, J. R. Simultaneous mapping of temperature and stress in microdevices using micro-Raman spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 1–9 (2007).
 87. Serrano, J. R., Phinney, L. M. & Rogers, J. W. Temperature amplification during laser heating of polycrystalline silicon microcantilevers due to temperature-dependent optical properties. *Int. J. Heat Mass Transf.* **52**, 2255–2264 (2009).
 88. Yue, Y., Eres, G., Wang, X. & Guo, L. Characterization of thermal transport in micro/nanoscale wires by steady-state electro-Raman-thermal technique. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **97**, 19–23 (2009).
 89. Piscanec, S. *et al.* Raman spectroscopy of silicon nanowires. *Phys. Rev. B* **68**, 2–5 (2003).
 90. Calizo, I., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F. & Lau, C. N. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano Lett.* **7**, 2645–2649 (2007).
 91. Yue, Y., Zhang, J. & Wang, X. Micro/nanoscale spatial resolution temperature probing for the interfacial thermal characterization of epitaxial graphene on 4H-SiC. *Small* **7**, 3324–3333 (2011).
 92. Hecht, B., Sick, B., Wild, U. P., Martin, O. J. F. & Pohl, D. W. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. *J. Chem. Phys.* **112**, 7761–7774 (2000).
 93. Betzig, E. & Chichester, R. Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy. *Science* **262**, 1422–1425 (1993).
 94. Pohl, D. W., Denk, W. & Lanz, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984).
 95. Lahrech, A., Bachelot, R., Gleyzes, P. & Boccara, A. C. Infrared-reflection-mode near-field microscopy using an apertureless probe with a resolution of $\lambda/600$. *Opt. Lett.* **21**, 1315–1317 (1996).
 96. Christofferson, J. *et al.* Microscale and Nanoscale Thermal Characterization Techniques. in *2007 International Conference on Thermal Issues in Emerging Technologies: Theory and Application* 3–9 (IEEE, 2007).

97. Kühn, S., Håkanson, U., Rogobete, L. & Sandoghdar, V. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
98. Emory, S. R. & Nie, S. Near-Field Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Single Silver Nanoparticles. *Anal. Chem.* **69**, 2631–2635 (1997).
99. Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **275**, 1102–1106 (1997).
100. Wade, S. A., Collins, S. F. & Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J. Appl. Phys.* **94**, 4743–4756 (2003).
101. Trannoy, N. *et al.* Temperature measurement based on photoluminescence of Er^{3+} doped $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ microcrystal coupled to scanning thermal microscopy. *Opt. Mater.* **42**, 526–531 (2015).

Chapitre 2 : Mesure de la température par la technique du Ratio des Intensités de Fluorescence (RIF)

Chapitre 2 : Mesure de la température par la technique du Ratio des Intensités de Fluorescence (RIF)

Introduction	51
2.1 Luminescence des Terres-rares et application à la détermination de température.....	52
2.1.1 Généralité sur les Terres-Rares dans le cadre de la luminescence	52
2.1.2 Niveaux d'énergie des Terres-rares trivalents	54
2.1.2.1 L'ion libre	54
2.1.2.2 L'ion dans un environnement cristallin : éclatement Stark	56
2.1.3 Processus de luminescence des Terres-Rares	57
2.1.2.1 Absorption simple et luminescence Stokes.....	57
2.1.2.2 Peuplement des niveaux de fluorescence par absorptions successives.....	58
2.1.2.3 Mécanisme par transfert d'énergie.....	59
2.1.4 Principe de la technique du Ratio des Intensités de Fluorescences (RIF)	61
2.1.4.1 Principe	62
2.1.4.2 Conditions d'application de la technique RIF	63
2.2 Choix d'un cristal dopé Erbium et de la longueur d'onde excitatrice.....	64
2.2.1 Présentation du cristal dopé Erbium $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	64
2.2.2 Propriétés optiques du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).....	65
2.2.2.1 Spectre de transmission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).....	65
2.2.2.2 Diagramme des sous-niveaux Stark de l' Er^{3+} dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4%)	66
2.2.2.3 Choix d'un monodopage et de la source excitatrice	67
2.2.3 Composition du spectre d'émission à température ambiante	69
2.3 Méthodes de détermination de l'intensité de fluorescence	71
2.3.1 Détermination de l'intensité totale des niveaux émetteurs par l'intégration du spectre d'émission (MI)	71
2.3.2 Détermination de l'intensité des raies individuelles par la mesure de la hauteur des raies de fluorescence (MHR)	72
2.3.3 Détermination de l'intensité des raies individuelles par la déconvolution partielle du spectre d'émission en profils gaussiens adaptés aux raies de fluorescence (MRD).....	73
2.3.4 Estimation de l'incertitude de mesure	75
2.4 Conclusion.....	77
Références	79

Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté des techniques permettant la détermination de la température locale, les principes de ces techniques ont été brièvement abordés. Nous proposons dans ce chapitre de décrire la thermométrie par photoluminescence des Terres-Rares trivalents (TR^{3+}), le choix du cristal hôte utilisé dans ce travail de thèse et les méthodes de détermination de l'intensité de luminescence de ce cristal dopé TR^{3+} .

Dans la première partie de ce chapitre nous décrirons le principe de la détermination de la température par la photoluminescence des TR^{3+} . Nous présenterons dans un premier temps la nature des TR^{3+} tels que l'Erbium (III) et l'Ytterbium (III), deux ions couramment utilisés pour le dopage de matériaux destinés à la détermination de la température par photoluminescence. Puis nous décrirons les niveaux d'énergie des TR^{3+} dans une matrice hôte. Par la suite nous exposerons les principes de luminescence Stokes et anti-Stokes des TR^{3+} . Enfin nous aborderons la technique du Ratio des Intensités de Fluorescences (technique RIF) à la base de la thermométrie par photoluminescence.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons le cristal hôte choisi pour ce travail de thèse, à savoir le $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}). Premièrement nous décrirons sa synthèse et sa configuration cristalline. Nous présenterons ensuite ses propriétés optiques, son spectre de transmission dans le visible et ses niveaux d'énergie et sous-niveaux Stark responsables de ses propriétés optiques, et justifierons, à partir de ses propriétés optiques, le choix du monodopage (Er^{3+}) et de la source d'excitation rouge (655 nm). Puis nous présenterons le spectre d'émission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et sa composition potentielle due aux transitions issues des niveaux et sous-niveaux Stark de l' Er^{3+} dans une matrice de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous aborderons les méthodes permettant la détermination des intensités de luminescence. Nous commencerons par décrire la méthode la plus utilisée, la méthode par intégration (MI) ¹⁻⁴. Nous présenterons ensuite une méthode ne mesurant que l'intensité des raies individuelles par la mesure de la hauteur des raies de fluorescence (MHR) ⁴⁻⁷, cette méthode est peu utilisée en comparaison de la méthode par intégration. Une troisième méthode sera présentée, cette méthode consiste en la mesure de l'intensité des raies individuelles par la mesure de profils gaussiens adaptés aux raies de fluorescence (MRD), cette méthode, permettant une déconvolution partielle du spectre pour s'affranchir du recouvrement partielle des raies voisines, est récente et est très peu utilisée ⁴. Dans le cas des méthodes mesurant individuellement l'intensité des raies d'émission, MHR et MRD, elles ne sont, à notre

connaissance, appliquée à l' Er^{3+} que par notre laboratoire. Enfin, nous présentons l'estimation des incertitudes de mesures des intensités appliquée à chacune des méthodes de détermination des intensités.

2.1 Luminescence des Terres-rares et application à la détermination de température

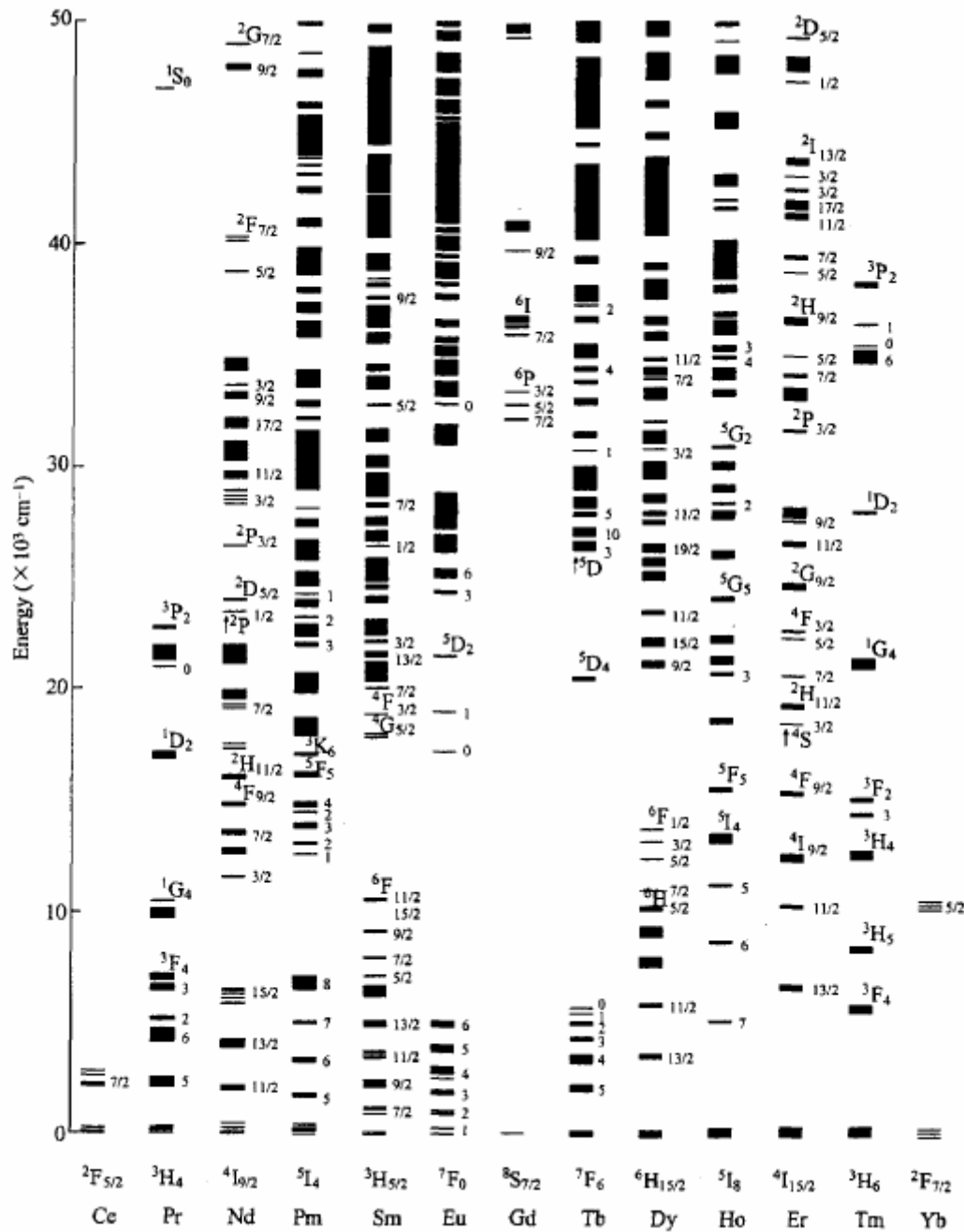
Les ions TR^{3+} possèdent des propriétés optiques uniques lorsqu'ils dopent un matériau, ces propriétés optiques permettent de déterminer la température du matériau hôte. Nous décrivons dans cette partie l'origine de ces propriétés optiques ainsi que leur exploitation via la thermométrie par photoluminescence. Nous nous intéressons à un cristal en particulier, le $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et à l'application de la technique du Rapport des Intensités de Fluorescence pour déterminer sa température et à la méthode utilisée pour déterminer l'intensité de ses raies de fluorescence.

2.1.1 Généralité sur les Terres-Rares dans le cadre de la luminescence

La dénomination terres-rares, ou lanthanides, regroupent la famille d'atomes allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z=71$). Les TR^{3+} possèdent des propriétés optiques uniques lorsqu'ils sont utilisés comme ions actifs dans des matrices hôtes, matrice cristalline ou verre, permettant la luminescence. Ces ions se présentent principalement sous forme trivalente et possèdent la structure électronique : $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$ où n varie de 0 à 14 en parcourant les terres-rares à l'exception du lanthane ($[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$) et du lutécium ($[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$). Les électrons de la couche $4f^n$ sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Leurs spectres optiques sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration $4f^n$. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l'environnement cristallin par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$, les spectres optiques des ions trivalents TR^{3+} présentent des raies fines alors que la plupart des éléments produisent des spectres de bandes lorsqu'ils sont introduits dans une matrice cristalline. Pour cette même raison, la position des raies d'absorption et d'émission varie peu d'une matrice à une autre. Les électrons de la couche $4f$, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de lumière lors du passage de l'ion d'un état initial Ψ_i à un état final Ψ_j pour lequel $|E_i - E_j| = h\nu$. Les niveaux d'énergie des ions TR^{3+} , du Cérium à l'Ytterbium dans LaF_3 ($\text{La} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots, \text{Tm}, \text{Yb}$) sont représentés dans la figure 2.1⁸.

Dans la série des lanthanides, l'erbium de numéro atomique $Z = 68$, se situe en douzième position (figure 2.1).

L'ion Erbium trivalent (Er^{3+}), dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique 4f. Les transitions des électrons dans cette sous-couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge. Dans ce travail de thèse, le cristal support de l'étude est dopé avec l' Er^{3+} . Quant à l'Ytterbium trivalent (Yb^{3+}), son numéro atomique est $Z=70$ et a pour configuration $4f^{13}$.



2.1.2 Niveaux d'énergie des Terres-rares trivalents

Les niveaux d'énergie de la couche $4f^n$ ont leurs états dégénérés en $C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$ micro-états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous les effets des perturbations de l'interaction Coulombienne, du couplage spin-orbite et du champ cristallin ⁹.

2.1.2.1 L'ion libre

La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'obtenir les états propres ψ d'un système.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Dans l'expression 2.1, H est l'opérateur Hamiltonien du système et E est l'énergie du système dans l'état Ψ . La résolution de l'expression 2.1 permet la détermination théorique des valeurs propres et des fonctions propres, respectivement E et Ψ .

Pour un ion de numéro atomique Z, sa charge nucléaire est de Ze. Cet ion possède N électrons sur la couche $4f^n$. Dans ce cas l'hamiltonien de l'expression 2.1 s'écrit :

$$H = H_0 + H_c + H_{so} \quad (2.2)$$

où

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \quad (2.3)$$

où

$$H_{cb} = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2.4)$$

et

$$H_{so} = \zeta(r_i) \times \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.5)$$

P est la quantité de mouvement de l'électron i de la couche $4f^n$, m est la masse d'un électron, Z^*e est la charge effective du noyau à travers l'écrantage des couches pleines entourant le noyau, ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et r_i est la distance entre l'électron i et le noyau de l'ion, r_{ij} est la distance entre les électrons i et j , $\zeta(r_i)$ est la constante du couplage spin-orbite qui dépend uniquement de la distance r_i , $\vec{l}_i$ est le moment orbital de l'électron i et $\vec{s}_i$ est le moment de spin de l'électron i .

H_0 est l'hamiltonien d'interaction électrostatique électrons-noyau, H_{cb} est le terme de répulsion coulombienne entre les électrons et H_{so} est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite.

Le terme H_0 diffère de ceux de l'hydrogène, seul cas exactement soluble, que par les sommes sur i et Z^* . H_{cb} et H_{so} sont considérés comme des perturbateurs de H_0 . Les solutions approchées seront analogues à celle de l'atome d'hydrogène.

Les niveaux d'énergie peuvent être décrits selon le couplage Russel-Sanders (RS) lorsque H_{so} est très inférieur à H_{cb} ¹⁰. Ceci se traduit par le couplage des moments orbitaux des électrons l en un moment orbital L et par le couplage des spins s pour donner un moment de spin S :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2.6)$$

et

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.7)$$

La répulsion coulombienne lève une première dégénérescence, les termes notés ^{2S+1}L sont espacés d'une énergie d'environ 10^4 cm^{-1} . Le couplage spin-orbite quant à lui lève partiellement la dégénérescence des termes en niveaux de structure fine. Les états propres sont caractérisés par un nouveau nombre quantique, le moment cinétique total, noté J tels que :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.8)$$

avec

$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \quad (2.9)$$

Les termes décomposés sont appelés multiplets et notés $^{2S+1}L_J$, l'éclatement énergétique est de l'ordre de grandeur de 10^3 cm^{-1} .

Cependant le couplage RS n'est strictement valable que pour les éléments légers. Dans les cas des TR, les hamiltoniens d'interaction spin-orbite et de répulsion coulombienne sont proches : $H_{cb} \approx H_{so}$. Les niveaux de l'ion libre (donnés par $^{2S+1}L_J$) sont dégénérés en $2J+1$ sous-niveaux ayant la même énergie. Les schémas d'énergie, pour les différents TR, sont donnés dans la figure 2.1. Ils ont été déterminés pour une matrice type LaF_3 mais restent utilisables pour d'autres matrices hôtes du fait de la faible influence du champ cristallin.

2.1.2.2 L'ion dans un environnement cristallin : éclatement Stark

Lorsqu'un ion TR est placé dans une matrice cristalline, un champ cristallin l'entoure. La protection apportée par les couches électroniques qui entourent la couche $4f^n$ permet de réduire l'impact du champ cristallin en une simple perturbation dans l'expression de l'hamiltonien de l'ion :

$$H = H_o + H_{cb} + H_{so} + H_{cc} \quad (2.10)$$

$$H = H_l + H_{cc} \quad (2.11)$$

Où H_l est l'hamiltonien de l'ion libre et H_{cc} l'hamiltonien du champ cristallin. Cette perturbation a pour effet la destruction de la symétrie sphérique du vide (effet Stark) et crée la levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ ^{9,11} (figure 2.2).

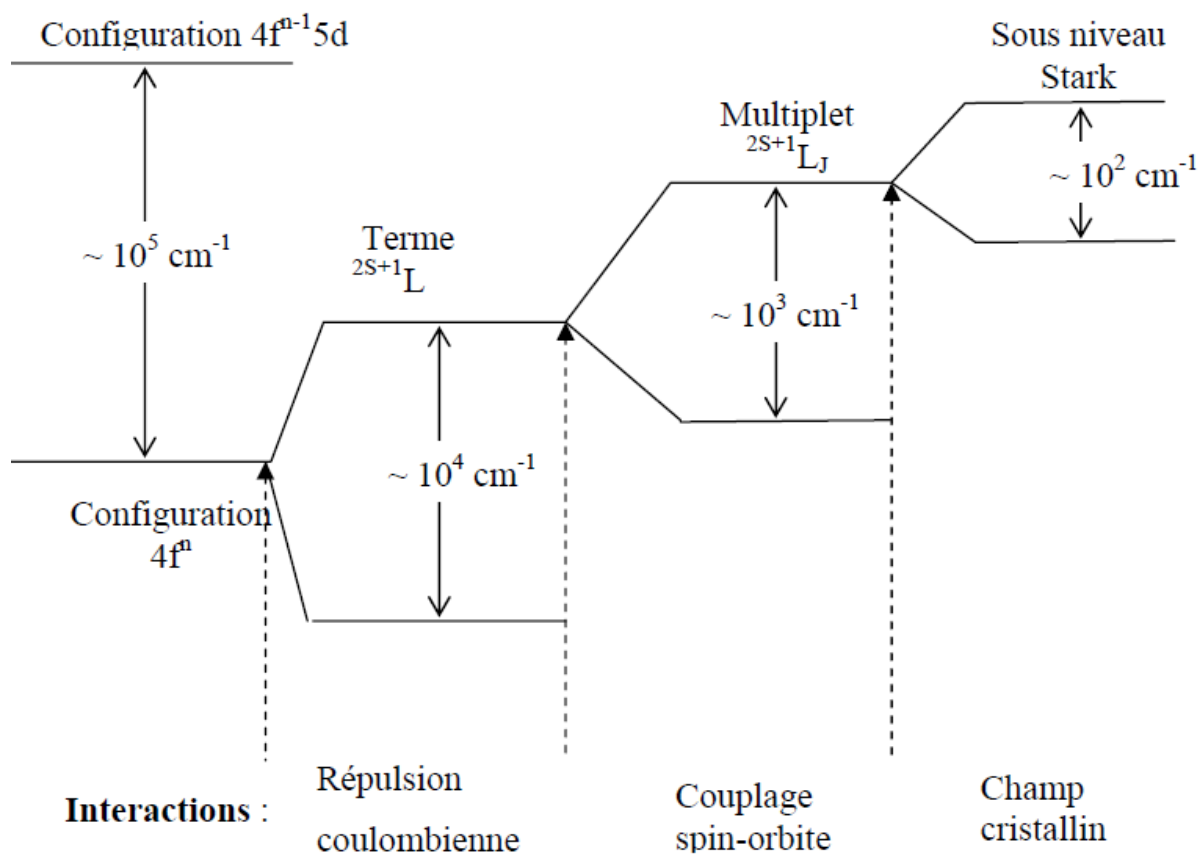


Figure 2.2 : Eclatement des niveaux énergétiques des ions TR sous différentes interactions avec le champ cristal de la matrice hôte.

La levée de dégénérescence est totale, dans le cas où J est entier, en $2J+1$ sous-niveaux. Dans le cas où J est demi-entier, la levée de dégénérescence est partielle, en $J+1/2$ sous-niveaux. Ces sous-niveaux Stark sont faiblement espacés vis-à-vis des écarts d'énergie des niveaux $^{2S+1}L_J$ (de l'ordre de 10^2 cm^{-1}).

2.1.3 Processus de luminescence des Terres-Rares

Afin qu'il y ait l'émission d'un spectre de photoluminescence, les ions TR^{3+} doivent être excités dans un état d'énergie supérieur à leur état fondamental. Pour cela plusieurs excitations sont possibles notamment l'up-conversion ¹². Nous présenterons brièvement ces procédés dans le cadre des excitations permettant la luminescence des ions Erbium trivalents.

Le passage de l'ion d'un état i à un état j peut se faire par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon. Naturellement, les ions vont se désexciter pour revenir à l'état fondamental, dans le cas de l' $Er^{3+} : ^4I_{15/2}$ (figure 2.1). Trois cas de désexcitation sont possibles. Dans le premier, l'énergie absorbée est convertie en chaleur et est diffusée à travers le matériau via de la conduction thermique (phonon). Dans le second, l'énergie absorbée provoque l'excitation des ions qui, en revenant à leur état initial, émettent un signal photoluminescent. Le dernier fait intervenir deux ions et la désexcitation s'effectue par un transfert d'énergie d'un ion à l'autre.

Lors de la luminescence, les photons émis peuvent avoir une énergie inférieure à celle des photons excitateurs (émissions Stokes) ou supérieure (émission anti-Stokes). Les mécanismes d'excitation de la luminescence anti-Stokes peuvent être classés en deux grandes catégories : la première met en jeu un seul ion, et l'émission est obtenue par le mécanisme de l'absorption par étapes successives. La deuxième fait intervenir deux ions et l'émission est produite par le mécanisme de transfert d'énergie (transfert d'énergie et avalanche de photons). Aucun de ces mécanismes n'intervient seul, cependant une prédominance des uns par rapport aux autres peut être obtenue via des conditions expérimentales particulières.

2.1.2.1 Absorption simple et luminescence Stokes

L'émission d'un spectre de luminescence nécessite dans un premier temps le peuplement d'un niveau émetteur de la couche $4f^n$. Pour cela, l'absorption résonante d'un photon d'énergie $E = h\nu$ strictement égale à l'écart énergétique entre deux niveaux est possible. Suite à cela, plusieurs désexcitations sont envisageables. La figure 2.3 permet de décrire simplement ce phénomène.

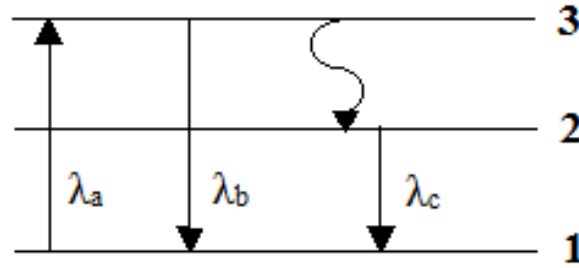


Figure 2.3 : Diagramme à trois niveaux, dont le niveau 1 est le niveau fondamental, d'un ion TR illustrant une absorption simple et la luminescence Stokes. λ_a est le photon incident excitant le ion TR, λ_b est le photon émis par le TR pour se désexciter radiativement sans désexcitation non-radiative préalable et λ_c est le photon émis par le TR pour se désexciter radiativement suite à une désexcitation non-radiative.

La figure 2.3 représente un diagramme d'énergie d'un ion TR ayant trois niveaux d'énergie, les niveaux 1, 2, et 3 tel que: $E_3 > E_2 > E_1$. L'absorption d'un photon de longueur d'onde λ_a et d'énergie E_a permet le passage de l'ion de l'état 1 à 3 par une absorption résonante ($E_a = \Delta E_{31}$ où $\Delta E_{31} = E_3 - E_1$). Suite à l'absorption, l'ion se désexcitera soit par un transfert radiatif de l'état 3 vers l'état 1 par l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda_b = \lambda_a$, soit par un couple de transfert non-radiatif de 3 vers 2 via un phonon et d'un transfert radiatif de 2 vers 1 via l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda_c > \lambda_a$. Dans ce cas simple, le photon émis est moins énergétique que le photon incident, ce type de luminescence est appelée luminescence Stokes. Les excitations Stokes, mécanisme permettant la luminescence Stokes, nécessitent des sources d'excitation émettant des photons très énergétiques, ces sources sont souvent très coûteuses et difficiles d'emploi ¹².

2.1.2.2 Peuplement des niveaux de fluorescence par absorptions successives

La possibilité de peupler un niveau émetteur avec une source émettant des photons moins énergétiques est avantageuse car, généralement, les sources rouge et proche infrarouge sont moins coûteuses et plus simples d'emploi. La figure 2.4 décrit un mécanisme de double absorption de photons de basse énergie afin de peupler le niveau émetteur, le niveau de fluorescence.

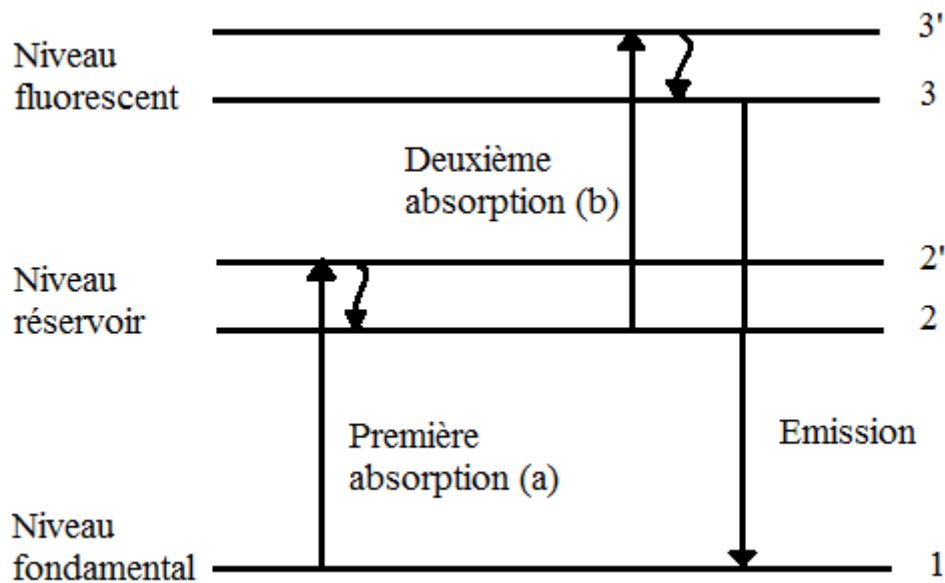


Figure 2.4 : Mécanisme d'absorption en deux étapes

Une première absorption résonante a lieu ce qui permet d'exciter l'ion dans l'état 2'. Ce niveau a une durée de vie courte et une relaxation non-radiative permet la désexcitation vers l'état 2. Ce niveau 2 a une durée de vie longue (1 à 10ms) et est appelé niveau réservoir¹³. Une seconde absorption depuis ce niveau 2 permet d'exciter l'ion jusqu'au niveau 3' ayant une durée de vie courte à l'instar du niveau 2'. Enfin une relaxation non radiative permet à l'ion d'atteindre l'état 3, le niveau de fluorescence. Ce niveau de fluorescence a une durée de vie de l'ordre de 100 μ s¹³. Depuis le niveau de fluorescence, une désexcitation radiative jusqu'au niveau 1 produit un photon qui est plus énergétique que les photons *a* et *b*. Ce cas simple peut être appliqué à plus de deux absorptions. Des mécanismes en trois absorptions ont été observés dans plusieurs cristaux comme le KY₃F₁₀ (1% Er³⁺)¹⁴ ou le La₂O₂CN₂ (Er³⁺, Yb³⁺)¹⁵, dont les concentrations en ions TR³⁺ dans le cristal de La₂O₂CN₂ varient de, 0.02 à 0.14 % pour l'Er³⁺ et de 0 à 0.4 % pour l'Yb³⁺. Ces mécanismes en deux ou trois absorptions permettent l'émission de photons de luminescence très énergétiques avec des sources excitatrices émettant des photons rouges ou infrarouges.

2.1.2.3 Mécanisme par transfert d'énergie

Les processus de transfert d'énergie (TE) dans les systèmes dopés erbium sont connus mais l'étude de l'importance de ces processus reste malgré tout nécessaire chaque fois qu'un nouveau matériau est abordé surtout lorsque l'on prévoit une application laser^{16,17}.

Le transfert d'énergie se produit quand l'absorption et l'émission ne s'effectuent pas sur un même ion. Nous distinguons deux ions, l'ion sensible (S) qui capte l'absorption et/ou préalablement excité, et l'ion activateur (A) qui émet le photon de luminescence. Les TE se distinguent en deux catégories, le transfert radiatif et le transfert non radiatif. Alors que le TE radiatif est résonant, le TE non-radiatif peut être résonant ou assisté par phonons ⁹. Nous présentons dans la figure 2.5 cinq cas permettant le transfert d'énergie entre deux ions S et A voisins.

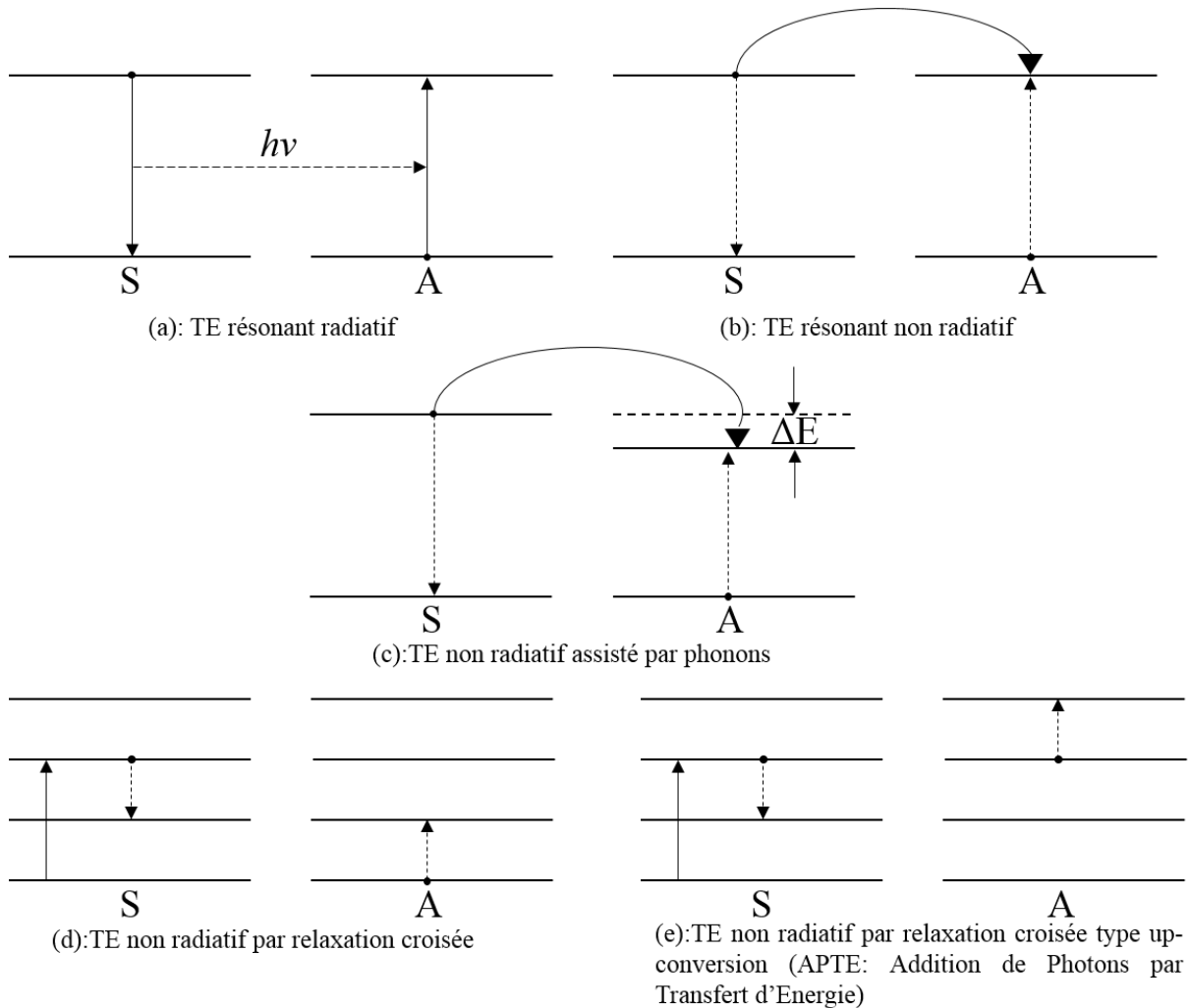


Figure 2.5 : Processus de transfert d'énergie (TE) entre deux ions

Cas (a) : Dans le cas du transfert d'énergie radiatif, les ions sensibilisateurs S, se trouvant dans un état excité retournent vers leur état fondamental en émettant des photons qui sont ensuite absorbés par les ions activateurs A à une distance supérieure de la longueur d'onde des photons émis. Ce processus varie très fortement avec la concentration et la géométrie des échantillons et correspond à la réabsorption ¹⁸.

Cas (b) : C'est un transfert résonant non radiatif. Au cours de la migration de l'énergie d'excitation, un ion excité S retourne à l'état fondamental en cédant son énergie de manière non radiative à un ion A se trouvant dans l'état fondamental. Ce transfert s'effectue d'ion en ion jusqu'à ce que l'énergie soit piégée au voisinage d'une impureté ¹⁹.

Cas (c) : Dans ce cas de transfert non radiatif assisté par des phonons, il existe un désaccord entre les énergies des deux transitions (ΔE). C'est pourquoi le transfert doit être assisté par la création ou l'absorption d'un ou plusieurs phonons ¹⁸.

Cas (d) : Le cas (d) représente le processus de relaxation croisée qui fait intervenir un ion dans son état fondamental qui se retrouve dans un état excité. La désexcitation a alors lieu de manière non radiative, ce qui se traduit par une extinction de la fluorescence et un échauffement du matériau.

Cas (e) : Ce processus est analogue au processus (d) mais fait intervenir deux états excités et est appelé « Addition de Photons par Transfert d'Energie » (APTE) ou up-conversion. Il conduit à une émission d'énergie plus élevée que l'énergie d'excitation et sa probabilité augmente avec la puissance de la source pompe. La probabilité des mécanismes de relaxations croisées est liée au recouvrement énergétique des transitions mises en jeu ainsi qu'à la distance moyenne entre les ions dopants et par conséquent à leur concentration. Lorsque ces mécanismes sont assistés par les phonons, leur probabilité augmente avec la température.

L'ion erbium possède de nombreux niveaux et les différents mécanismes peuvent coexister simultanément ²⁰.

2.1.4 Principe de la technique du Ratio des Intensités de Fluorescences (RIF)

Suite à la description des propriétés optiques et des mécanismes d'absorption et d'émission des TR^{3+} , nous allons nous intéresser à la dépendance entre la luminescence, plus particulièrement la luminescence verte de l' Er^{3+} , et la température. La dépendance de l'émission verte en fonction de la température fut observée pour la première fois dans les années 60 par S.A. Pollack en étudiant l'émission verte dans $CaF_2 : Er$ ²¹. L'utilisation de la technique du RIF ne fut, cependant, exploitée pour la première fois qu'en 1990 dans des verres fibrés de fluorozirconates codopés erbium-ytterbium en utilisant les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l' Er^{3+} ²². Le couplage thermique de niveaux d'énergie d'un ion TR^{3+} , séparés par un gap énergétique ΔE connu, correspond à une variation simultanée par la luminescence issue de ces deux niveaux proportionnelle à la température. Ce couplage thermique est confirmé expérimentalement en

1994 dans des fibres dopées Erbium ²³ ce qui ouvre la voie aux capteurs de température basés sur les matériaux dopés TR, notamment dopé Erbium.

2.1.4.1 Principe

La technique RIF est basée sur l'émission de fluorescence provenant d'un couple de niveaux thermalisés d'ions TR³⁺ dopant une matrice, dans le cadre de ce travail de thèse la matrice est un cristal de Cd_{0.7}Sr_{0.3}F₂ dopé avec 4% d'Erbium (III). L'écart énergétique ΔE entre ces deux niveaux est faible (pour un TR³⁺ $200 < \Delta E < 2000 \text{ cm}^{-1}$, dans le cas de l'Er³⁺ 750 et 630 cm^{-1} (annexe 2)). Par échange d'énergie de l'un vers l'autre, un équilibre thermique s'opère entre les populations d'ions dans ces états. Etant donné que la population de chaque niveau émetteur obéit à la distribution de Boltzmann, et que les intensités d'émission de chaque niveau sont proportionnelles à la population de ces niveaux, il est possible de définir une relation reliant les deux populations et les intensités correspondantes ²⁴.

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 \cdot \sigma_2 \cdot \omega_2}{g_1 \cdot \sigma_1 \cdot \omega_1} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{21}}{k.T}} = C \cdot e^{-\frac{\Delta E_{21}}{k.T}} \quad (2.12)$$

N_i est le nombre d'ions dans l'état i , I_i l'intensité de fluorescence du niveau i , g_i la dégénérescence du niveau i , σ_i la section efficace d'émission du niveau i , ω_i la fréquence angulaire des transitions de fluorescence, ΔE_{21} l'écart énergétique entre les niveaux thermalisés ($\Delta E = E_2 - E_1 > 0 \text{ cm}^{-1}$), k la constante de Boltzmann ($k = 0.69503 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et C une constante, intrinsèque au matériau étudié, mais qui doit être déterminée en début d'expérience. Nous pouvons déterminer la température d'un matériau dopé à partir de ces intensités de fluorescence avec l'expression 2.13 qui découle directement de l'expression 2.12.

$$T = \frac{\Delta E_{21}}{k \cdot \ln\left(\frac{I_1 \cdot C}{I_2}\right)} \quad (2.13)$$

Pour déterminer la température d'un matériau dopé il faut donc connaître l'énergie ΔE séparant les niveaux thermalisés et, à partir du spectre d'émission de fluorescence, mesurer les intensités correspondantes aux différents niveaux thermalisés (I_1 et I_2). La constante C est à déterminer du spectre d'émission de fluorescence à température ambiante selon l'expression 2.14.

$$C = \frac{I_{1amb}}{I_{2amb}} \cdot e^{\frac{\Delta E_{21}}{k \cdot T_{amb}}} \quad (2.14)$$

$I_{i\text{ amb}}$ est l'intensité de fluorescence du niveau i à température ambiante et T_{amb} est la température ambiante.

2.1.4.2 Conditions d'application de la technique RIF

De nombreux matériaux possèdent des paires de niveaux d'énergie que l'on peut considérer comme thermalisés, cependant cette condition n'est pas suffisante. Wade et *al.* ont défini les cinq conditions qui sont d'ordres physiques et expérimentales ²⁴ :

- Limitation sur l'espacement maximum des niveaux thermiquement couplés : Les deux niveaux doivent avoir une différence d'énergie maximale de 2000 cm⁻¹ sinon à température ambiante la population du niveau supérieur serait très faible.
- Limitation sur l'espacement minimum des niveaux thermiquement couplés : L'espacement énergétique des deux niveaux doit être au minimum de 200 cm⁻¹. Ce critère est lié aux conditions expérimentales. En effet, les transitions issues de ces niveaux doivent pouvoir être distinguables sur le spectre d'émission afin d'estimer correctement l'intensité de chacune. Ce critère est surtout valable pour les matrices de verre où le chevauchement est plus fréquent, par contre dans le cas des cristaux les raies sont plus fines.
- Espacement entre les niveaux thermalisés et le niveau inférieur le plus proche en énergie : Les transitions radiatives doivent dominer les transitions non radiatives. Comme le taux de transition non radiatif diminue quand l'écart énergétique entre les deux niveaux thermalisés et le niveau inférieur le plus proche en énergie augmente, il est alors préférable que les deux niveaux thermalisés et le niveau inférieur soient séparés d'un gap énergétique minimum de l'ordre de 3000 cm⁻¹.
- Les transitions à partir des niveaux couplés doivent être situées entre 6000 (proche infrarouge) et 25000 cm⁻¹ (bleu). La raison de cette condition est aussi expérimentale, en effet ce type de luminescence est facilement détectable avec des spectromètres usuels et faciles d'emploi.
- La fluorescence doit être excitée facilement par des sources de lumière disponibles (diode laser, laser accordable).

2.2 Choix d'un cristal dopé Erbium et de la longueur d'onde excitatrice

Pour ce travail de thèse nous avons choisi comme capteur de température un cristal de fluorure mixte de cadmium et de strontium monodopé erbium à hauteur de 4%. Les diverses raisons de ce choix sont décrites dans cette partie, notamment le respect des conditions d'application de la technique RIF.

Ce cristal a été uniquement étudié au sein de notre laboratoire ^{6,7,16,25,26}.

2.2.1 Présentation du cristal dopé Erbium $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Les cristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) ont été synthétisés dans notre laboratoire dans les années 1983-1984 par le Professeur Jean-Pierre Jouart avec la méthode Bridgman ^{16,25}. Les détails de la synthèse de ce cristal seront présentés dans l'annexe 1.

Ce cristal a une structure de type fluorine (figure 2.6). Les anions F^- forment un réseau cubique simple et les cations Cd^{2+} et Sr^{2+} forment un réseau cubique face centrée ²⁵.

L'ion trivalent Er^{3+} substitue un cation divalent Cd^{2+} ou Sr^{2+} . Chaque ion Er^{3+} est entouré par huit ions F^- voisins situés à $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ et par douze ions Cd^{2+} ou Sr^{2+} à $\frac{\sqrt{2}}{2}a$. La compensation de charge nécessaire suite à la substitution d'un cation 2+ par un Er^{3+} est assuré par les ions interstitiels F^- .

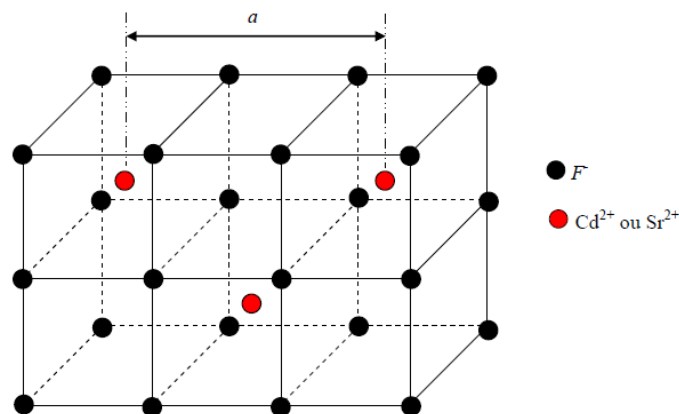


Figure 2.6 : Configuration cristalline du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$

2.2.2 Propriétés optiques du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Ce cristal à haute concentration a été choisi pour la mesure de température locale suite à une étude spectroscopique poussée. Nous présenterons dans cette partie les principaux résultats liés à cette étude spectroscopique, le détail de cette étude est présenté dans l'annexe 2.

2.2.2.1 Spectre de transmission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Le spectre de transmission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) est présenté dans figure 2.7. Nous avons utilisé un cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), ayant une épaisseur de 1.91 mm, et le spectre de transmission a été enregistré avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9 à température ambiante dans la zone spectrale 350-900 nm. Le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ a une épaisseur de 1.91 mm. Les différentes transitions ont pu être identifiées et sont indiquées directement sur le spectre de transmission ci-dessous.

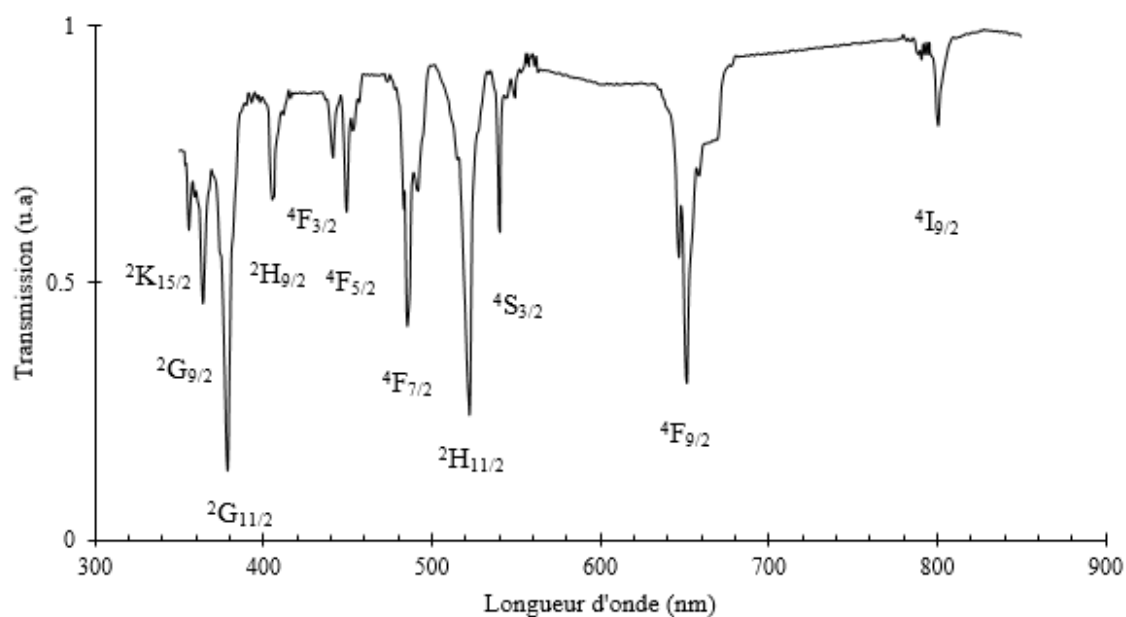


Figure 2.7 : Spectre de transmission du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dans la région spectrale 350-850 nm enregistré à température ambiante.

2.2.2.2 Diagramme des sous-niveaux Stark de l' Er^{3+} dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4%)

L'étude spectroscopique de l'ion Er^{3+} a été réalisée sous différentes excitations (652 et 800 nm) et à différentes températures (25, 77, 100 et 300 K) (Annexe 2). Cette étude a permis de déterminer quelques sous-niveaux Stark des quinze multiplets de la couche $4f^n$.

Comme les niveaux de l'ion TR sont peu perturbés par le champ cristallin, la levée de dégénérescence n'est que partielle et ce tableau ne présente qu'une partie des sous-niveaux Stark des multiplets.

Nous pouvons tout de même nous intéresser à quelques valeurs déterminées par l'étude spectroscopique du cristal :

Multiplets de l'Erbium	Energie des sous niveaux Stark (cm^{-1})
$^4\text{I}_{15/2}$	0 41 107 176 262 342
$^4\text{I}_{13/2}$	6476 6494 6573 6681 6708 6739
$^4\text{I}_{11/2}$	10173 10240 10282
$^4\text{I}_{9/2}$	12477
$^4\text{F}_{9/2}$	15250 15267 15289 15329 15450
$^4\text{S}_{3/2}$	18380 18500
$^2\text{H}_{11/2}$	19130
$^4\text{F}_{7/2}$	20550
$^4\text{F}_{5/2}$	22232
$^4\text{F}_{3/2}$	22645
$^2\text{H}_{9/2}$	24637
$^4\text{G}_{11/2}$	26378
$^2\text{G}_{9/2}$	27412
$^2\text{K}_{15/2}$	28098
$^2\text{P}_{3/2}$	31500 31628

Tableau 2.1 : Energie des sous-niveaux Stark des multiplets $^{2S+1}\text{L}_J$ de l'ion Er^{3+} dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

- La différence d'énergie entre $^2H_{11/2}$ (1) et $^4S_{3/2}$ (1) est de $\Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$ et le gap énergétique entre $^2H_{11/2}$ (1) et $^4S_{3/2}$ (2) est de $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$: Les différences d'énergie entre les niveaux thermalisés sont comprises entre 200 et 2000 cm^{-1} ce qui permet de répondre aux deux premières conditions d'application de la méthode RIF.
- Avec des énergies pour $^2H_{11/2}$ (1), $^4S_{3/2}$ (2) et $^4S_{3/2}$ (1), qui sont respectivement de 19130, 18500 et 18380 cm^{-1} , l'écart d'énergie avec le plus haut sous-niveau de $^4F_{9/2}$ ($^4F_{92}$ (5) = 15450 cm^{-1}) est de 2930 cm^{-1} ce qui est très proche des 3000 cm^{-1} requis.

2.2.2.3 Choix d'un monodopage et de la source excitatrice

Les études menées sur le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) ont été nombreuses^{6,7,16,25-27}. Elles ont permis, entre autre, de vérifier l'impact des sources d'excitation permettant l'excitation des ions dans les états $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$. Que le cristal soit monodopé (Er :4%) ou codopé (Er :4%, Yb :6%), quelle que soit la longueur d'onde excitatrice (652, 800, 974 et 1470 nm), la position des raies d'émission du spectre de fluorescence de ce cristal est inchangée.

L'excitation par une source lumineuse aux alentours de 652 nm présente de nombreux avantages. Le premier est le non échauffement du capteur de température à basse puissance laser. En effet aucun échauffement n'a été détecté avec une excitation aux alentours de 652 nm pour une puissance inférieure 5mW⁷. L'absorption à 652 nm et à 975 nm est du même ordre de grandeur dans le cristal codopé, soit $\approx 60\%$ de l'intensité incidente. Pour le monodopé, elle est identique à celle obtenue à 652 nm et de 10% à celle obtenue à 974 nm. Le second avantage est donc la non nécessité d'un codopage, ce qui réduit le dopage en ions TR. Enfin le dernier avantage est la possibilité de visualiser le faisceau ce qui simplifie les réglages du dispositif expérimental.

Afin d'obtenir une excitation à 652 nm nous utilisons un laser à colorant, or cette source d'excitation est complexe dans son utilisation, nous avons donc choisi une source compacte, facile d'emploi, une diode laser de 4mW émettant aux alentours de 655 nm. Nous présentons dans la figure 2.8 l'émission de cette diode et la comparons au spectre de transmission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).

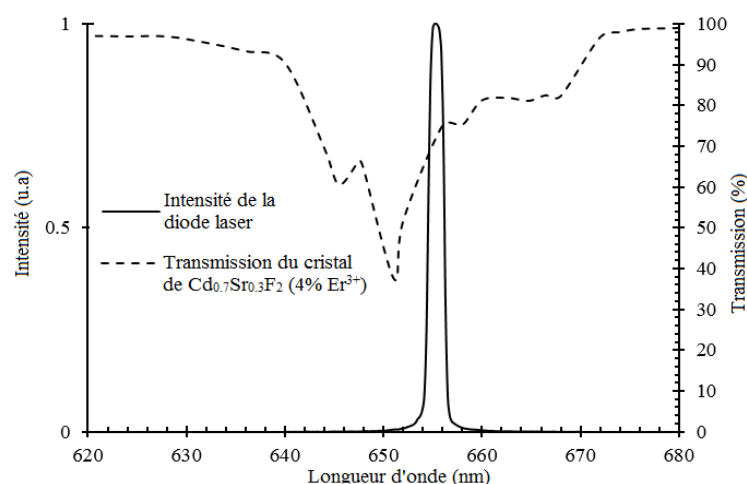


Figure 2.8 : Emission de la diode laser choisie pour nos travaux en trait plein et transmission du cristal de Cd_{0.7}Sr_{0.3}F₂ (4% Er³⁺) dans la zone spectrale 620 et 680 nm en trait pointillé.

Bien que l'absorption à 655 nm soit plus faible, de 25 % à 655 nm alors que l'absorption à 652 nm est de 60 %, elle reste suffisante dans le cadre de notre étude.

Le diagramme simplifié de l'ion Erbium ainsi que le mécanisme d'up-conversion, permettant le peuplement en ions dans les ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} avec une source à 655 nm en faisant intervenir deux ions erbium voisins, est décrit dans la figure 2.9.

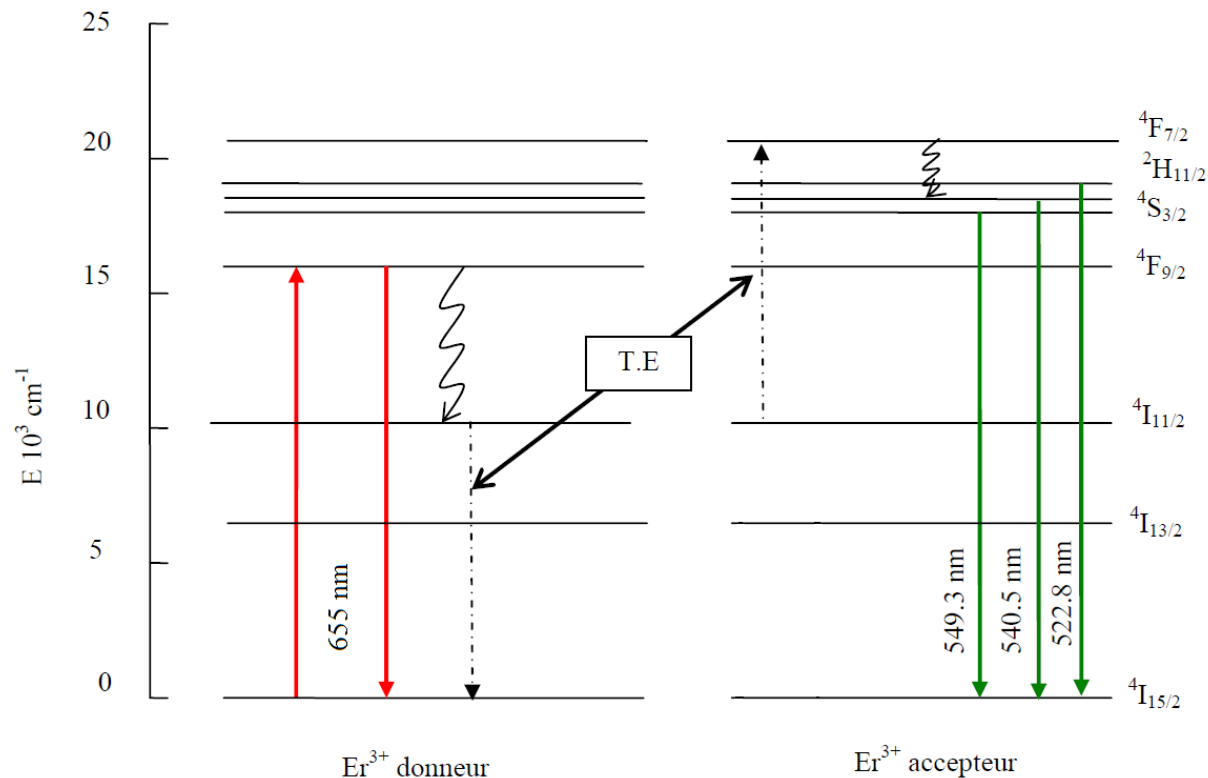


Figure 2.9 : Mécanisme d'excitation par up-conversion des niveaux ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} par une source à 655 nm

Un premier ion Er absorbe un photon à 655 nm ce qui a pour effet d'exciter l'ion dans l'état $^4F_{9/2}$. Une désexcitation non radiative rapide suit l'absorption jusqu'au niveau métastable $^4I_{11/2}$. Un second ion Erbium voisin absorbe lui aussi un photon puis se désexcite jusqu'au niveau $^4I_{11/2}$. Lorsque les deux ions voisins sont dans le même état, un transfert d'énergie non radiatif se produit entre les deux ions ce qui désexcite le premier ion jusqu'à son état fondamental et excite le second jusqu'à l'état $^4F_{7/2}$. L'ion accepteur subit une désexcitation non-radiative jusqu'à l'état $^2H_{11/2}$ ou l'état $^4S_{3/2}$.

Comme montré sur le diagramme, nous nous intéressons particulièrement aux émissions à 522.8, 540.5 et 549.3 nm. Ces émissions sont respectivement issues des transitions $^2H_{11/2}$ (1) $\Rightarrow$ $^4I_{15/2}$ (1), $^4S_{3/2}$ (2) $\Rightarrow$ $^4I_{15/2}$ (1) et $^4S_{3/2}$ (1) $\Rightarrow$ $^4I_{15/2}$ (4). Ces raies sont utilisées pour déterminer, par la méthode RIF, deux températures T et T' ^{6,7}, via les expressions et 2.15 et 2.16, le but étant de pouvoir confirmer la température réelle du cristal. Or les études menées jusque-là ont montré une différence significative entre ces deux températures lorsque le cristal est échauffé, ceci étant surtout observé pour des microcristaux.

$$T = \frac{\Delta E}{k \cdot \ln\left(\frac{I_{549} \cdot C}{I_{522}}\right)} \quad (2.15)$$

$$T' = \frac{\Delta E'}{k \cdot \ln\left(\frac{I_{540} \cdot C'}{I_{522}}\right)} \quad (2.16)$$

ΔE est le gap énergétique entre les sous-niveaux Stark $^2H_{11/2}$ (1) et $^4S_{3/2}$ (1), $\Delta E'$ est le gap énergétique entre les sous-niveaux Stark $^2H_{11/2}$ (1) et $^4S_{3/2}$ (2), k est la constante de Boltzmann, C et C' sont des constantes expérimental à déterminer via l'expression 2.14, I_{522} est l'intensité issu de l'émission centré à 522.8 nm, I_{540} est l'intensité issu de l'émission centré à 540.5 nm et I_{549} est l'intensité issu de l'émission centré à 549.3 nm.

2.2.3 Composition du spectre d'émission à température ambiante

Le spectre de fluorescence du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) est présenté dans la figure 2.10. Le dispositif expérimental ayant permis l'enregistrement de ce spectre est décrit dans le chapitre 3. A partir des énergies des sous-niveaux Stark présentées dans le tableau 2.1, nous avons déterminé toutes les transitions possibles à partir des sous-niveaux de $^2P_{3/2}$ et de chacun des

multiplets inférieurs. Toutes les transitions permettant une émission dans la zone spectrale du spectre de fluorescence sont représentées sur la figure 2.10.

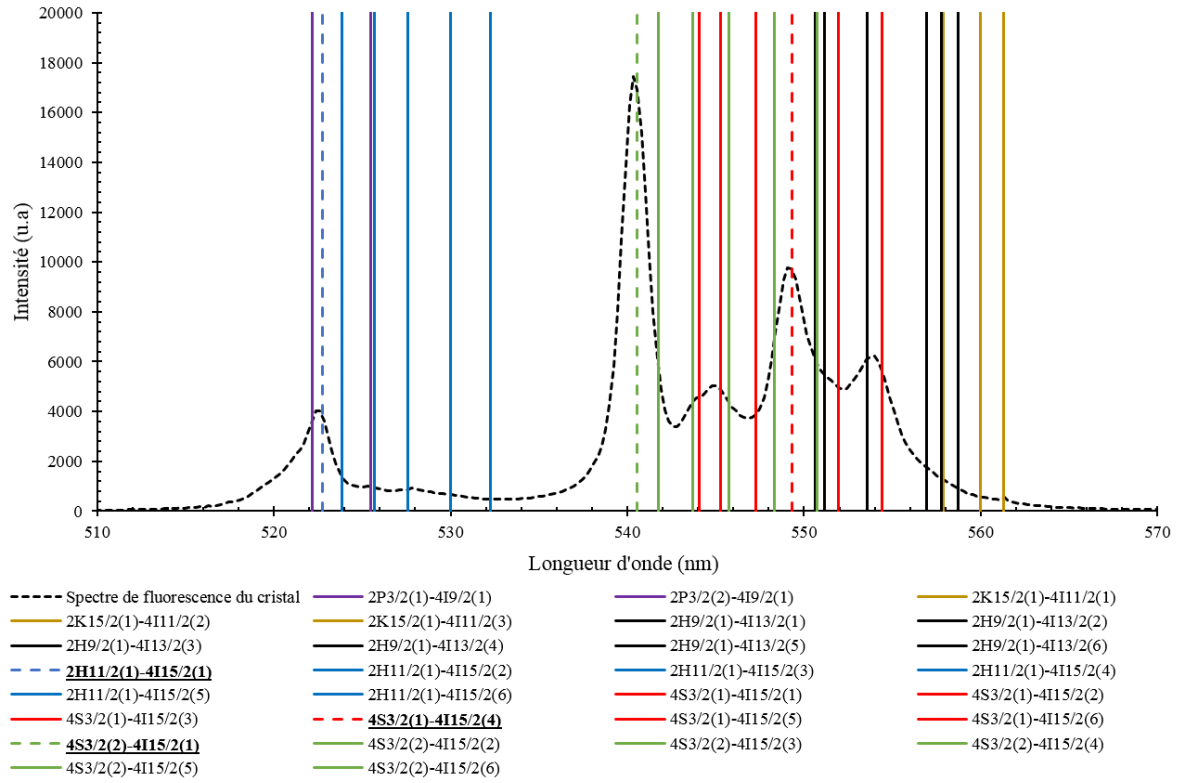


Figure 2.10 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante et transitions radiatives possibles dans la gamme de longueur d'onde du spectre de fluorescence du cristal dopé Erbium.

Le spectre de fluorescence du cristal est en pointillés noirs. Les différentes transitions possibles depuis les multiplets supérieurs sont superposées sur le spectre.

- En violet sont représentées les transitions du des sous-niveaux de $^2\text{P}_{3/2}$ vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{9/2}$.
- En jaune sont représentées les transitions du sous-niveau de $^2\text{K}_{15/2}$ vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{11/2}$.
- En noir les transitions du sous-niveau de $^2\text{H}_{9/2}$ vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{13/2}$.
- En bleu sont représentées les transitions du sous-niveau de $^2\text{H}_{11/2}$ vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{15/2}$.
- En rouge sont représentées les transitions depuis $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{15/2}$.
- En vert sont représentées les transitions depuis $^4\text{S}_{3/2}$ (2) vers les sous-niveaux de $^4\text{I}_{15/2}$.

Les transitions en pointillés sont celles que nous utiliserons pour la détermination de la température par la technique RIF (522.8, 540.5 et 549.3 nm).

Bien que les raies dans les matrices cristallines soient fines, le spectre enregistré est la résultante de toutes les transitions radiatives provenant des ions excités dans les états suite à l'upconversion. Ainsi, toute mesure d'intensité effectuée par intégration des intensités du spectre de fluorescence inclut les transitions radiatives voisines, ce qui peut induire des erreurs dans la détermination de la température.

Nous avons cherché à minimiser ces erreurs en étudiant les différentes méthodes de mesure des intensités de fluorescence, MI, MHR et MRD, qui sont présentées dans le paragraphe suivant.

2.3 Méthodes de détermination de l'intensité de fluorescence

La méthode RIF repose entièrement sur la mesure de l'intensité des niveaux thermalisés des cristaux ou verres dopés TR, dans le cas de l'erbium trivalent : $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$. Comme nous l'avons observé sur la figure 2.10, des transitions radiatives voisines de celles utilisées pour la détermination de la température contribuent à l'intensité des transitions d'intérêt. Nous nous sommes donc intéressés aux méthodes de mesure de l'intensité et nous en avons retenu trois : la première consiste en l'intégration du spectre d'émission sur des zones spectrales attribuées à $^2H_{11/2}$ et à $^4S_{3/2}$ (Méthode par Intégration : MI), la seconde consiste en la mesure de la hauteur des raies d'émissions correspondantes aux transitions qui nous intéressent (Mesures de la Hauteur des Raies : MHR), la dernière consiste en la mesure de profils gaussiens adaptés à chaque raie (Mesure des Raies Déconvoluées : MRD). La méthode par intégration correspond à une mesure globale de toutes les transitions, les deuxième et troisième méthodes, MHR et MRD, correspondent à la mesure des transitions radiatives individuelles des sous-niveaux Stark.

Afin d'illustrer ces méthodes nous utiliserons le cas pratique d'un spectre de fluorescence du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}). Le dispositif expérimental, permettant l'obtention de ce spectre, est décrit dans le chapitre 3.

2.3.1 Détermination de l'intensité totale des niveaux émetteurs par l'intégration du spectre d'émission (MI)

La méthode par intégration, abrégée MI, est la plus utilisée dans la littérature ¹⁻³. Dans le cas de l'erbium elle consiste en l'intégration des intensités de fluorescences provenant des

multiplets $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ jusqu'aux sous-niveaux de $^4I_{15/2}$. Cette technique est particulièrement adaptée aux verres dopés où les raies sont larges.

Dans le cadre de notre étude, nous avons procédé à la mesure des intensités par l'intégration du spectre à l'aide de la méthode Simpson²⁸. Les bornes choisies pour l'intégration sont de 500 à 532 nm pour les émissions $^2H_{11/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$, dont l'intensité sera désigné par I_H , et de 532 à 580 nm pour les émissions $^4S_{3/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$, dont l'intensité sera désigné par I_S (figure 2.11). Le choix de ces bornes n'est basé que sur les transitions radiatives $^2H_{11/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ déterminées à l'aide des sous-niveaux présentés dans le tableau 2.1. Cette méthode inclut les autres transitions ne provenant pas des niveaux thermalisés, ce qui potentiellement, comme précisé précédemment, est problématique dans la détermination de la température.

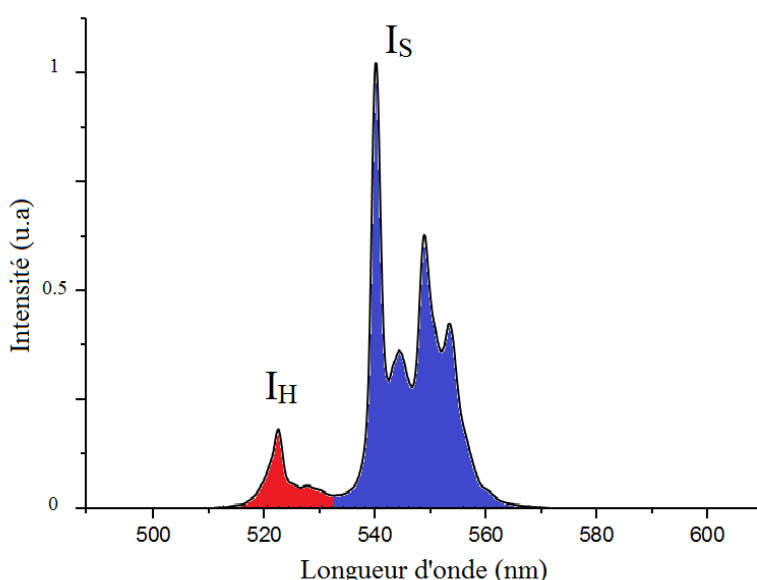


Figure 2.11 : Identification des zones spectrales de fluorescence du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante utilisées pour la méthode MI

2.3.2 Détermination de l'intensité des raies individuelles par la mesure de la hauteur des raies de fluorescence (MHR)

La méthode MHR consiste en la mesure de la hauteur des raies correspondant aux transitions nous permettant la mesure de la température par RIF (figure 2.12). L'application de cette méthode pour déterminer les intensités de fluorescence d'un matériau dopé erbium n'est utilisée, à notre connaissance, que dans les travaux menés dans notre laboratoire⁵⁻⁷. En ce qui concerne des matériaux dopés avec d'autres lanthanides, comme le Thulium (III)²⁹, cette

méthode est appliquée pour s'affranchir du chevauchement de deux transitions proches en énergie ⁴ mais reste peu appliquée en comparaison de la méthode par intégration.

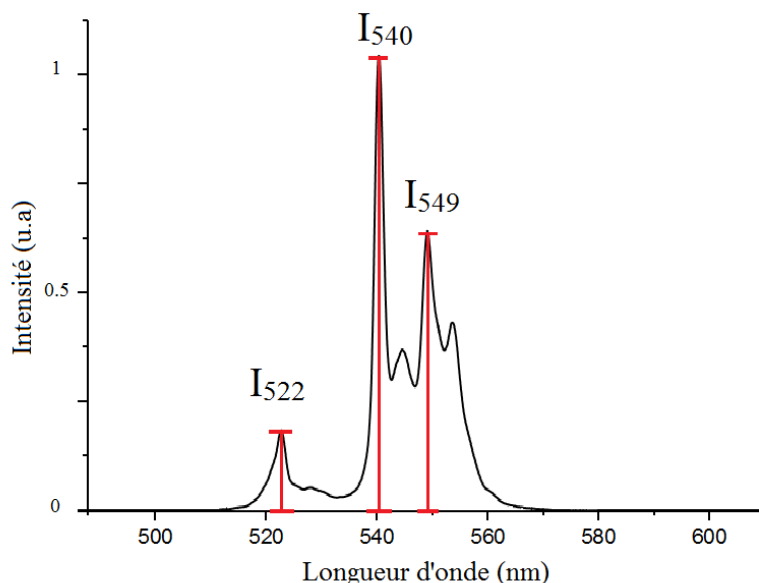


Figure 2.12 : Intensités des raies du spectre de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante utilisées pour la méthode MHR

La méthode MHR permet de considérer individuellement les raies d'intérêts (522, 540 et 549 nm) et leur intensité (I_{522} , I_{540} et I_{549}). Elle est particulièrement adaptée aux raies fines caractéristiques des matrices cristallines.

Cette méthode, dans le cas de CaF_2 (0.01% Er^{3+}), a montré son efficacité où un seul couple de raies était considéré. En ce qui concerne le cas de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), nous avons choisi de mesurer la température moyenne du cristal par deux couples de raies, les couples 522/549 (T) et 522/540 (T') ^{6,7}. Nous avons constaté une divergence de ces deux températures ne pouvant être expliquée par l'incertitude de mesure des intensités, cette divergence est majeure dans le cas de microcristaux ⁷. Nous avons donc décidé d'appliquer une déconvolution partielle du spectre d'émission ³⁰ afin de s'affranchir de la contribution des émissions de fluorescence voisines provenant de transitions radiatives autres que $^2\text{H}_{11/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)$ (522 nm), $^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(4)$ (549 nm) et $^4\text{S}_{3/2}(2) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)$ (540 nm).

2.3.3 Détermination de l'intensité des raies individuelles par la déconvolution partielle du spectre d'émission en profils gaussiens adaptés aux raies de fluorescence (MRD)

La méthode MRD consiste à utiliser des profils gaussiens adaptés à chaque raie d'émission. La méthode MRD nous permet, comme la méthode MHR, de considérer individuellement les émissions issues des transitions $^2H_{11/2} (1) \Rightarrow ^4I_{15/2} (1)$, $^4S_{3/2} (2) \Rightarrow ^4I_{15/3} (1)$ et $^4S_{3/2} (1) \Rightarrow ^4I_{15/2} (4)$ (figure 2.13). Cette méthode est assimilable à une déconvolution partielle du spectre de fluorescence du cristal.

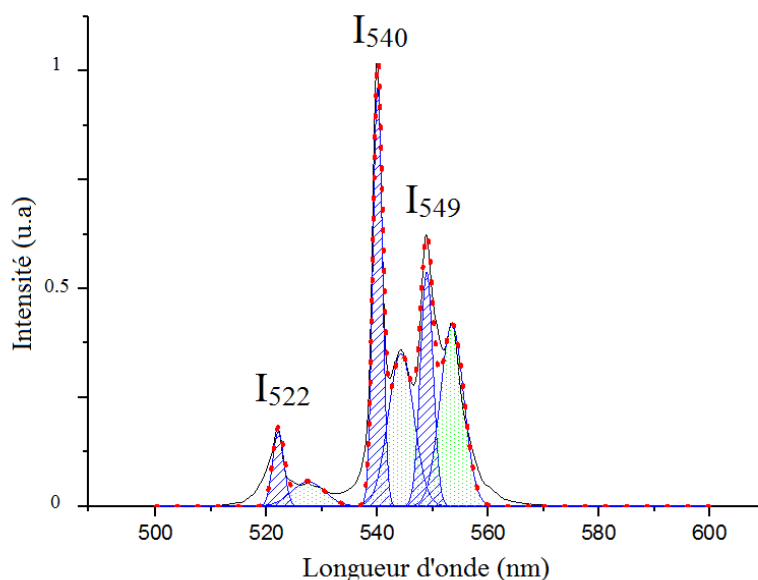


Figure 2.13 : Intensités du spectre de fluorescence du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante obtenues par la méthode MRD

L'adaptation d'un profil gaussien à chacune des raies du spectre est possible grâce au logiciel OriginPro 2017. Le spectre brut est tracé avec OriginPro 2017 en utilisant les données brutes du spectre recueillies avec le spectromètre utilisé dans le montage expérimental. Nous plaçons six profils gaussiens centrés à 522.8, 527.2, 540.5, 545.0, 549.3 et 553.3 nm, dont les intensités sont respectivement I_{522} , I_{527} , I_{540} , I_{545} , I_{549} et I_{553} . L'ajustement du rapport de la largeur à mi-hauteur et de la hauteur du profil par l'opérateur, assisté par le logiciel, permet de correspondre au plus près aux données brutes du spectre. L'idée est de retrouver un spectre formé par les profils gaussiens ayant une forme la plus proche possible du spectre originel. Notons que le logiciel peut procéder automatiquement à l'ajustement avec pour seules informations le nombre de profils et la position approximative de ces profils, cependant il ne considère que l'aire sous les données expérimentales sans tenir compte des phénomènes physiques à l'origine de ce spectre. En mode automatique, le logiciel peut, pour être au plus proche de l'aire du spectre expérimental, aussi utiliser des profils gaussiens ayant une largeur à mi-hauteur plus grande que le spectre brut lui-même ou utiliser des profils gaussiens ayant une intensité supérieure au

spectre expérimental en combinaison avec des profils gaussiens ayant une intensité négative ! Nous n'utiliserons pas le mode automatique car il ne considère pas les critères physiques de la luminescence et se base uniquement sur les aspects mathématiques tels que l'aire sous le spectre et la proximité entre les données bruts et simulées.

L'ajustement manuel auquel nous procédons se base sur deux critères, le premier est la proximité des spectres originaux et reconstitués, le second est le rapport entre l'aire du spectre expérimental (A_{exp}) et l'aire du spectre obtenu avec les profils gaussiens (A_{PG}) qui doit être le plus proche possible de 1 ($0 < A_{PG}/A_{exp} < 1$).

2.3.4 Estimation de l'incertitude de mesure

L'incertitude sur la température déterminée par la technique RIF est directement dépendante de l'incertitude sur la mesure des intensités de fluorescence. A partir de l'expression générale de l'incertitude lorsque les grandeurs sont indépendantes³¹ (2.17), nous avons établi l'incertitude $\delta\Delta T$ sur ΔT , la différence entre la température calculée par la méthode RIF et la température ambiante. Nous considérons comme sources d'incertitudes principales: l'incertitude sur la température ambiante et l'incertitude sur l'intensité de fluorescence.

Formule générale de l'incertitude³¹:

$$\delta u = \sqrt{\sum_i \left(\left(\frac{\partial u}{\partial i} \right)^2 (\delta i)^2 \right)} \quad (2.17)$$

L'incertitude sur le mesurande u est égale à la racine carrée de la somme des dérivées totales exactes de u au carré en fonction des grandeurs mesurées i . Pour rappel, T est calculée en utilisant la technique RIF (expression 2.13) :

$$T = \frac{\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 C}{I_1} \right)} \quad (2.13)$$

ΔT est donc :

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 C}{I_1} \right)} - T_{amb} \quad (2.18)$$

ΔT est le mesurande, I_1 , I_2 et T_{amb} sont les grandeurs mesurées. C est un mesurande à calculer à partir de l'expression 2.20, dont l'incertitude δC est à déterminer avec l'expression 2.21. T_{amb} est la température ambiante. I_1 et I_2 correspondent à différentes intensités de luminescence selon le ratio considéré et selon la méthode utilisée pour déterminer les intensités du spectre d'émission de fluorescence du $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4 % Er^{3+}) :

- Selon la méthode MI, I_1 est I_H et I_2 est I_S .
- Selon la méthode MHR, I_1 est I_{522} , si l'on considère le ratio I_{522}/I_{549} , I_2 est I_{549} et si l'on considère le ratio I_{522}/I_{540} , I_2 est I_{540} .
- Selon la méthode MRD, I_1 est I_{522} , si l'on considère le ratio I_{522}/I_{549} , I_2 est I_{549} et si l'on considère le ratio I_{522}/I_{540} , I_2 est I_{540} .

Dans un premier temps nous calculons la dérivée totale exacte de ΔT par rapport aux valeurs mesurées et par rapport à C :

$$d\Delta T = \frac{\Delta E}{k} \cdot \left(-1 \cdot \left(\ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right) \right)^{-2} \cdot d \left(\ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right) \right) \right) - dT_{amb}$$

$$d\Delta T = \frac{-\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right)^2} \cdot \frac{I_1}{C I_2} \cdot \left(\frac{C}{I_1} \cdot dI_2 + \frac{I_2}{I_1} \cdot dC - \frac{I_2 C}{I_1^2} \cdot dI_1 \right) - dT_{amb}$$

$$d\Delta T = -\frac{\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right)^2} \cdot \frac{dI_2}{I_2} - \frac{\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right)^2} \cdot \frac{dC}{C} + \frac{\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right)^2} \cdot \frac{dI_1}{I_1} - dT_{amb}$$

A partir de la dérivée totale exacte de ΔT , nous appliquons la formule de l'incertitude 2.15.

$$\delta \Delta T = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{k \ln \left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1} \right)^2} \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\delta I_2}{I_2} \right)^2 + \left(\frac{\delta C}{C} \right)^2 + \left(\frac{\delta I_1}{I_1} \right)^2 \right) + \delta T_{amb}^2} \quad (2.19)$$

δT_{amb} équivaut à ± 0.1 K, l'erreur de lecture du thermomètre de la salle. δI_1 , δI_2 sont les incertitudes liées à la mesure de l'intensité des raies. Elles sont calculées à partir de l'écart moyen des valeurs du fond continu, dans le cas de méthode MHR. Dans le cas de la méthode MRD elles sont fournies par le logiciel OriginPro et sont directement fonctions du rapport A_{PG}/A_{exp} (A_{PG} est l'aire du spectre reconstitué par les profils gaussiens et A_{exp} est l'aire sous le spectre expérimental). Dans le cas de la méthode MI, l'incertitude sur les intensités I_H et I_S est

déterminé à partir de l'écart moyen des valeurs du fond continu et de la taille du pixel du capteur du spectromètre (entre 0.22 et 0.24 nm). C est à déterminer à partir de sa propre expression 2.14.

$$C = \frac{I_{1amb}}{I_{2amb}} e^{\frac{\Delta E}{k.T_{amb}}} \quad (2.14)$$

C est une constante dépendante de paramètres intrinsèques au matériau et aux conditions expérimentales de l'obtention de la luminescence ^{32,33}. Nous pouvons l'obtenir par deux voies, la première en utilisant l'ordonnée à l'origine de la droite de calibration obtenue par la mesure de la variation de la luminescence en fonction de la température ³⁴ (chapitre 3), soit en enregistrant un spectre à température ambiante et en considérant, dans l'expression 2.14, que la température du cristal comme étant celle du cristal ⁷ (chapitre 4). A partir de l'expression C (2.14), nous déterminons l'expression de δC (2.20) en utilisant l'expression générale de l'incertitude (2.17).

$$\delta C = e^{\frac{\Delta E}{k.T_{amb}}} \sqrt{\left(\frac{1}{I_{2amb}} \cdot \delta I_{1amb}\right)^2 + \left(\frac{I_{1amb}}{I_{2amb}^2} \cdot \delta I_{2amb}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{k.T_{amb}^2} \cdot \frac{I_{1amb}}{I_{2amb}} \cdot \delta T_{amb}\right)^2} \quad (2.20)$$

L'incertitude sur δC de C nous permet de déterminer l'incertitude $\delta \Delta T$ de ΔT en fonction de l'incertitude sur les intensités de luminescence du cristal, ces incertitudes sur l'intensité de luminescence étant conditionnées par la méthode de détermination des intensités. Nous utiliserons l'incertitude $\delta \Delta T$ dans le chapitre 4, lorsque nous comparerons l'échauffement de microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) calculé par la technique RIF selon les différentes méthodes de détermination de l'intensité de fluorescence.

2.4 Conclusion

Ce chapitre est consacré à la technique du Rapport des Intensités de Fluorescence, méthode permettant la détermination de la température d'un cristal dopé TR^{3+} et à son application à notre cristal.

La méthode RIF reposant sur le rapport des intensités de fluorescence, nous avons présenté les aspects théoriques expliquant la fluorescence de matériaux dopés TR^{3+} , en passant par les niveaux d'énergie de la couche $4f^n$ responsables des propriétés optiques de ces ions, puis en

présentant les différents mécanismes d'excitations permettant les transitions radiatives à l'origine de la fluorescence. Suite à cette partie, nous avons présenté la méthode RIF en précisant les conditions d'applications de cette méthode.

Afin d'appliquer cette technique à notre étude, nous avons présenté le matériau choisi le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), la source permettant l'upconversion et trois méthodes (MI, MHR et MRD) pour déterminer les intensités de fluorescence de ce cristal. Le choix du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) se justifie par la connaissance fine de ces niveaux d'énergie ainsi que la structure du spectre de fluorescence de ce cristal. La forme du spectre, composé de raies fines, nous permet d'effectuer la mesure de la température moyenne du cristal via le rapport de deux couples raies, I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} , en considérant individuellement les trois raies 522, 540 et 549 nm. Ces deux températures T et T' , théoriquement identiques car issues d'un même cristal, nous permet de confirmer la température du cristal par comparaison de l'une avec l'autre. Les travaux publiés sur le sujet ont montré que ces températures T et T' , notamment lorsque la taille du cristal est micrométrique, ne sont plus égales lorsque l'échauffement est important.

Nous nous sommes donc intéressés à la composition potentielle du spectre de fluorescence en calculant toutes les transitions possibles, suite à l'upconversion induite par une source aux alentours de 655 nm. Nous constatons que la mesure des intensités de fluorescence est potentiellement faussée par des raies voisines issues de transitions radiatives n'ayant pas les mêmes propriétés que les couples de raies considérées. Afin de répondre à cette problématique nous proposons l'utilisation et la comparaison de trois méthodes pour mesurer les intensités de fluorescence.

- La première, la méthode MI, est la plus utilisée. Elle consiste en l'intégration des deux zones du spectre associées aux transitions $^2\text{H}_{11/2} \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Avec cette méthode, il n'y a pas de mesure individuelle des raies d'émission.

- La seconde repose sur la mesure de la hauteur des raies individuelles des sous-niveaux Stark de l' Er^{3+} dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 %). En appliquant la technique RIF à deux couples de raies, I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} , nous pouvons calculer deux températures, respectivement, T et T' .

- La troisième et dernière méthode, quant à elle, repose sur la déconvolution partielle du spectre de fluorescence afin de limiter la contribution des raies voisines. Cette méthode permet elle aussi de mesurer deux températures, en utilisant, à l'instar de la seconde méthode, les deux mêmes couples de raies. Cette fois-ci ce n'est pas la hauteur de la raie qui est utilisée mais l'aire d'un profil gaussien adapté à chacune des raies.

Nous avons complété la partie liée à la mesure des intensités par l'établissement de l'expression permettant la détermination de l'incertitude de l'échauffement du cristal calculée par la technique RIF.

Au-delà de la théorie liée aux niveaux d'énergie des terres-rares ainsi que la théorie liée à la technique RIF, ce chapitre nous a permis de présenter le cristal d'étude et les moyens qui seront utilisés dans la suite de ce travail pour déterminer la température moyenne réelle de ce cristal. Le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) possède les qualités permettant d'appliquer trois méthodes distinctes de détermination des intensités. Le but étant, in fine, non pas d'avoir le capteur de température idéal mais d'avoir une compréhension optimal de la technique RIF et de déterminer, avec la méthode de détermination des intensités la plus fiable, la température de ce cristal pour l'application dans des études pratiques comme la thermométrie à l'échelle micro/nanométrique.

Références

1. Rakov, N., Maciel, G. S. & Xiao, M. Upconversion fluorescence and its thermometric sensitivity of $\text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$ co-doped SrF_2 powders prepared by combustion synthesis. *Electron. Mater. Lett.* **10**, 985–989 (2014).
2. Aigouy, L. *et al.* AC thermal imaging of a microwire with a fluorescent nanocrystal: Influence of the near field on the thermal contrast. *J. Appl. Phys.* **106**, 74301 (2009).
3. Cai, J. *et al.* Up-conversion luminescence and optical thermometry properties of transparent glass ceramics containing $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ nanocrystals. *Ceram. Int.* **42**, 13990–13995 (2016).
4. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **49**, 339–427 (2016).
5. Chouahda, Z., Jouart, J. P., Duvaut, T. & Diaf, M. The use of the green emission in Er^{3+} -doped CaF_2 crystals for thermometry application. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 245504 (2009).
6. Sayoud, A., Jouart, J. P., Trannoy, N., Diaf, M. & Duvaut, T. Temperature measurements inside an $\text{Er}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ co-doped fluoride crystal heated by a NIR laser diode and probed by red-to-green upconversion. *J. Lumin.* **132**, 566–569 (2012).
7. Trannoy, N. *et al.* Temperature measurement based on photoluminescence of Er^{3+} doped $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ microcrystal coupled to scanning thermal microscopy. *Opt. Mater.* **42**, 526–531 (2015).

8. Carnall, W. T., Goodman, G. L., Rajnak, K. & Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *J. Chem. Phys.* **90**, 3443–3457 (1989).
9. Auzel, F. & Moncorgé, R. *Propriétés optiques des terres rares. Techniques de l'ingénieur* (2017).
10. Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials. Chemistry of Materials* **1**, (1994).
11. Di Bartolo, B. *Optical interactions in solids. World Scientific Publishing Co Inc* (2010).
12. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–173 (2004).
13. Scheps, R. Upconversion laser processes. *Prog. Quantum Electron.* **20**, 271–358 (1996).
14. Boulma, E. *et al.* Anti-Stokes emissions and determination of Stark sub-level diagram of Er^{3+} ions in KY_3F_{10} . *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 6721–6727 (2006).
15. Yuan, S. *et al.* Upconversion luminescent properties and mechanisms of bulk $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2$: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors. *Ceram. Int.* **43**, 16018–16022 (2017).
16. Jouart, J. P., Bissieux, C. & Mary, G. Energy transfer up-conversion in CdF_2 : Er^{3+} and $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$: Er^{3+} . *J. Lumin.* **29**, 261–274 (1984).
17. Jouart, J. P. & Mary, G. Up-conversion spectroscopy of erbium doped fluoride crystals. *J. Phys. IV* **1**, 335–338 (1991).
18. Liu, G. & Jacquier, B. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Mater. Sci.* **83**, (Springer-Verlag, 2005).
19. Boulon, G. Luminescence in glassy and glass ceramic materials. *Mater. Chem. Phys.* **16**, 301–347 (1987).
20. Pollnau, M. Analysis of heat generation and thermal lensing in erbium 3- μm lasers. *IEEE J. Quantum Electron.* **39**, 350–357 (2003).
21. Pollack, S. A. Spectrum of Trivalent Erbium Ion in the Matrix of Calcium Fluoride. *J. Chem. Phys.* **40**, 2751 (1964).
22. Berthou, H. & Jörgensen, C. K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
23. Maurice, E. *et al.* Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fibers. *Opt. Lett.* **19**, 990–2 (1994).
24. Wade, S. A., Collins, S. F. & Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J. Appl. Phys.* **94**, 4743–4756 (2003).
25. Bouchmella-Chouahda, Z. Etude expérimentale et théorique de l'échauffement induit par une excitation optique des ions erbium trivalent dilués dans des matériaux cristallins

- transparents de la famille des fluorures. *PhD Thesis, Reims Fr.* (2007).
26. Chouahda, Z., Duvaut, T., Jouart, J. P. & Diaf, M. Temperature rise monitoring through red-to-green up conversion in $\text{Er}^{3+} : \text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ crystals. *Opt. Mater.* **30**, 1044–1047 (2008).
 27. Jouart, J. P. & Mary, G. Upconversion in Er^{3+} -doped fluorite-type crystals pumped by 1.5 μm tunable diode laser. *J. Lumin.* **46**, 39–45 (1990).
 28. Brezinski, C. Méthodes numériques de base - Analyse numérique. *Les Techniques de l'Ingénieur* 1–22 (2006).
 29. Pandey, A. & Rai, V. K. Optical thermometry using FIR of two close lying levels of different ions in $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ho}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ phosphor. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **113**, 221–225 (2013).
 30. Zhou, S. *et al.* Strategy for thermometry via Tm^{3+} -doped NaYF_4 core-shell nanoparticles. *Opt. Lett.* **39**, 6687–6690 (2014).
 31. ISO. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. *Int. Organ. Stand. Geneva ISBN* **50**, 134 (2008).
 32. Vetrone, F. *et al.* Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS Nano* **4**, 3254–3258 (2010).
 33. Maciel, G. S., Alencar, M. A. R. C., de Araújo, C. B. & Patra, A. Upconversion Emission of $\text{BaTiO}_3\text{:Er}^{3+}$ Nanocrystals: Influence of Temperature and Surrounding Medium. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 2143–2148 (2010).
 34. León-Luis, S. F., Rodríguez-Mendoza, U. R., Martín, I. R., Lalla, E. & Lavín, V. Effects of Er^{3+} concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **176**, 1167–1175 (2013).

Chapitre 3 : Etude de la luminescence et de l'absorption du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Chapitre 3 : Etude de la luminescence et de l'absorption du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Introduction	85
3.1 Détermination de la relation de Boltzmann entre température et intensités mesurées.....	85
3.1.1 Dispositif expérimental.....	85
3.1.2 Evolution du spectre de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température	88
3.1.2.1 Sans réabsorption.....	88
3.1.2.2 Avec réabsorption	91
3.1.3 Sensibilité à la température.....	94
3.1.3.1 Sensibilités absolue et relative	95
3.1.3.2 Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}).....	95
3.2 Etude de l'absorption des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm en fonction de la température.....	99
3.2.1 Dispositif expérimental de mesure l'absorption en fonction de la température	100
3.2.2 Spectre d'absorption	101
3.2.3 Etude des populations d'ions excités dans les états des sous-niveaux Stark du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ en fonction de la température	102
3.3 Conclusion.....	107
Références	110

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé un cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ dopé erbium (4%) comme capteur de température et avons présenté trois méthodes pour déterminer les intensités de luminescence de ce cristal, les méthodes MHR, MI et MRD. La méthode MHR a été employée pour déterminer les intensités de fluorescence de ce cristal ¹, par contre, les deux autres méthodes n'ont jamais été appliquées sur ce cristal.

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer la capacité de ce cristal comme capteur de température en fonction de la méthode de détermination des intensités de fluorescence. Pour cela nous devons retrouver la relation de Boltzmann en utilisant les trois méthodes de mesure de l'intensité de fluorescence MI, MHR et MRD. A l'aide des paramètres issus de la détermination de la relation de Boltzmann en fonction de ces trois méthodes, nous estimerons les sensibilités absolue et relative de ce cristal. La réabsorption sera aussi étudiée, ainsi, lors de la partie consacrée à la variation des intensités de luminescence en fonction de la température, nous observerons l'impact de la réabsorption sur les paramètres déterminés à partir de la relation de Boltzmann et sur les sensibilités absolues et relatives. Enfin, nous nous intéresserons au comportement en température de l'absorption du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) en fonction de la température.

3.1 Détermination de la relation de Boltzmann entre température et intensités mesurées

Nous proposons dans cette partie d'étudier la luminescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 Er^{3+}) en fonction de sa température, de la réabsorption et de la méthode pour déterminer les intensités (MI, MHR et MRD). Nous présenterons dans un premier temps le dispositif expérimental permettant cette étude. Nous étudierons dans un second temps l'impact de la réabsorption sur la luminescence de ce cristal à différente température et selon la méthode de détermination des intensités. Enfin nous étudierons, à partir des paramètres de la relation de Boltzmann, les sensibilités absolue et relative en fonction de la réabsorption et de la méthode de mesure des intensités.

3.1.1 Dispositif expérimental

Le schéma du montage expérimental, permettant l'enregistrement des spectres de luminescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température du cristal, est présenté sur la figure 3.1. Nous présentons chacun des éléments de ce montage en quatre parties : le système

de chauffage, le système d'excitation optique, le système optique de collecte de la luminescence et le système de détection de la luminescence.

- Le système de chauffage est composé d'une chaufferette de cuivre reliée à un contrôleur thermique. Ce dernier permet l'élévation en température de la chaufferette et stabilise sa température par rétroaction. De la graisse thermique entre le cristal et la chaufferette assure un bon contact thermique entre les deux éléments. La chaufferette est disposée sur un support l'isolant thermiquement d'une plateforme micrométrique assurant un déplacement latérale de la chaufferette.

- Le système d'excitation optique est composé d'une diode laser d'une puissance de 4 mW centrée sur 655 nm. L'émission laser est focalisée sur le bord du cristal par une lentille de distance focale 5 cm.

- Le système optique de collecte est composé de deux lentilles convergentes et d'un filtre passe-bas. Les deux lentilles sont identiques et ont une distance focale de 12,5 cm. La première lentille (L_1) est placée à 12,5 cm du point focale de la diode laser. La seconde lentille (L_2) est placée à 12.5 cm du spectromètre. Les positions de L_1 , par rapport au point de focalisation de la diode, et de L_2 , par rapport au système de détection, permettent une distance ajustable entre les lentilles selon les besoins expérimentaux. Le filtre-passe bas est un filtre Edmund supprimant les longueurs d'onde au-delà de 600 nm, et laissant passer, à hauteur de 95 %, les longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 580 nm. La densité optique (OD) de ce filtre est de 4. Le filtre est placé entre les lentilles L_1 et L_2 afin de bloquer l'émission laser et éviter la saturation du spectromètre.

- Le système de détection de la luminescence est composé d'un spectromètre Maya2000Pro. Ce spectromètre numérique permet l'enregistrement du spectre dans la gamme de longueur d'onde 400-850 nm. L'enregistrement est simultané sur toute la gamme. Ceci est permis grâce à l'utilisation de capteurs photosensibles (CCD) disposés sur toute la longueur d'une barrette où est projetée la luminescence diffractée par un réseau. Le temps d'intégration des capteurs CCD est ajustable selon les conditions expérimentales, dans notre cas nous avons fixé le temps d'intégration à 1 seconde.

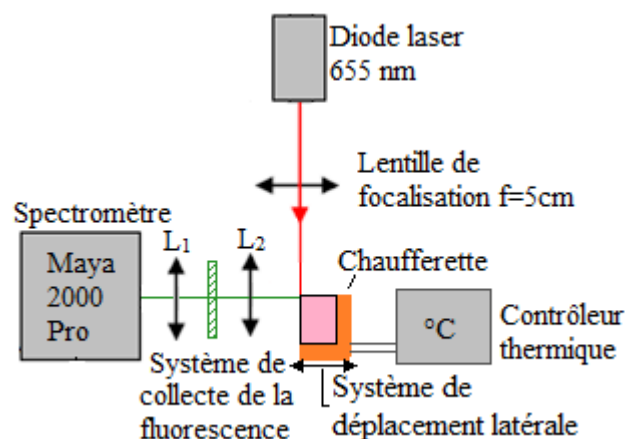


Figure 3.1 : Montage expérimental permettant l'étude de la fluorescence en fonction la température

En se basant sur le spectre de transmission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) (figure 2.7), nous observons une très forte absorption entre 500 et 560 nm. La réabsorption potentielle de la luminescence est un problème bien connu ^{2,3}, nous proposons donc de vérifier l'influence de la réabsorption en augmentant l'épaisseur de cristal traversée par la luminescence avant d'être collectée par le système optique de collecte de la fluorescence (figure 3.2).

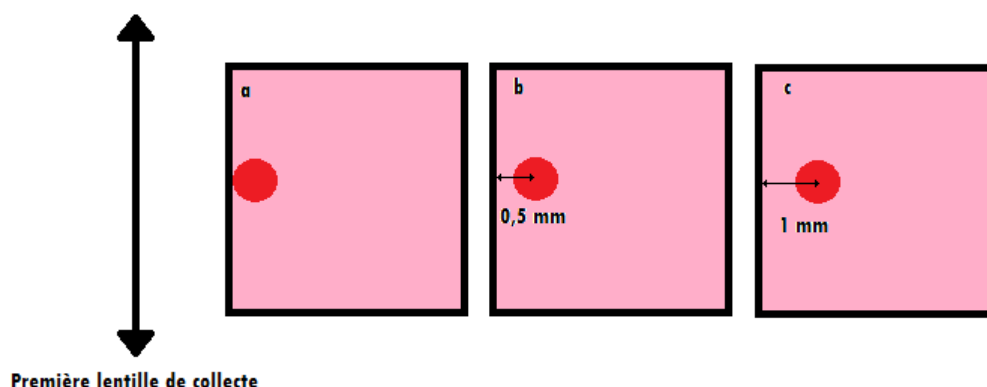


Figure 3.2 : Représentation, en vue de dessus, de la position du point de focalisation du laser par rapport au bord du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}). a) 0 mm, b) 0.5 mm et c) 1 mm

La figure 3.2 présente trois cas où les conditions expérimentales de l'enregistrement de la luminescence diffèrent.

Le cas a) est le cas idéal où la réabsorption est minimale. Le spot laser focalisé est placé à la limite du bord du cristal. Evidemment, la réabsorption dans le cas a) n'est pas nulle car le diamètre du spot laser est de l'ordre de 40 μm , cependant ces 40 μm sont négligeables vis-à-vis des distances mises en jeu dans les deux autres cas. L'étude menée dans ces conditions servira

de référence pour ce qui est des écarts énergétiques interniveaux et des sensibilités déterminés dans la suite de ce chapitre.

Les cas b) et c) permettront de comparer les variations des écarts énergétiques interniveaux et des sensibilités lorsque la réabsorption est volontairement induite.

3.1.2 Evolution du spectre de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température

3.1.2.1 Sans réabsorption

L'étude de l'évolution de la fluorescence est effectuée sur une plage de température comprise entre 25 et 120 °C. La figure 3.3 présente le spectre d'émission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) pour quatre températures, 298 K en bleu, 312 K en vert, 350 K en orange et 393 K en rouge. Les spectres de fluorescence aux différentes températures sont normalisés au pic 522 nm. On constate une diminution significative des émissions provenant du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ par rapport aux émissions de $^2\text{H}_{11/2}$ lorsque la température du cristal augmente.

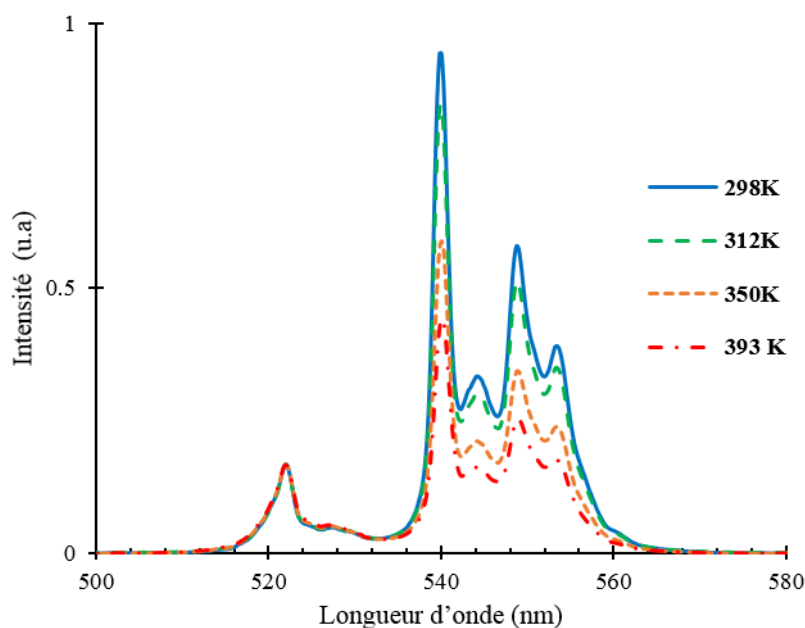


Figure 3.3 : Evolution de la fluorescence d'un cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de sa température

Nous avons mesuré les intensités de fluorescence selon les trois méthodes MI, MHR et MRD et avons tracé le logarithme népérien du rapport des intensités des niveaux thermalisés $I(S)/I(H)$ en fonction de l'inverse de la température (figure 3.4).

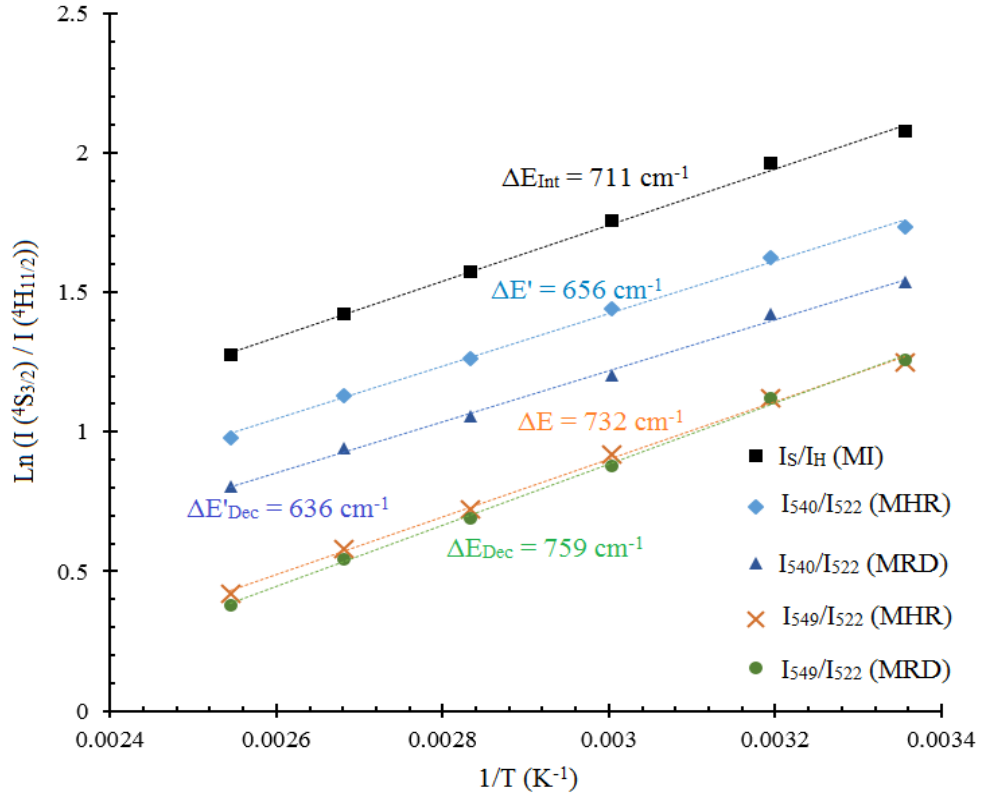


Figure 3.4 : Logarithme népérien du rapport des intensités provenant des niveaux thermalisés déterminées selon les deux méthodes des raies individuelles et de la méthode par intégration du spectre sans réabsorption

Sur la figure 3.4 nous pouvons observer cinq droites :

- La droite I_S/I_H (MI), représentant l'évolution du logarithme du rapport des intensités issues des niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$ (H) et $^4S_{3/2}$ (S) en fonction de l'inverse de la température.
- La droite I_{540}/I_{522} (MHR), représentant l'évolution du logarithme du rapport des intensités issues des raies 540 et 522 nm mesurées par la méthode MHR.
- La droite I_{540}/I_{522} (MRD), représentant l'évolution du logarithme du rapport des intensités issues des raies 540 et 522 nm mesurées par la méthode MRD.
- La droite I_{549}/I_{522} (MHR), représentant l'évolution du logarithme du rapport des intensités issues des raies 549 et 522 nm mesurées par la méthode MHR.
- La droite I_{549}/I_{522} (MRD), représentant l'évolution du logarithme du rapport des intensités issues des raies 549 et 522 nm mesurées par la méthode MRD.

Ces droites ont pour formule générale l'équation 3.1 :

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = \frac{A}{T} - B \quad (3.1)$$

Les intensités I_1 et I_2 représentent les intensités de fluorescence, A le coefficient directeur de la droite et B la constante à l'origine. Le premier fait remarquable est la linéarité entre l'inverse de la température et le logarithme du rapport d'intensité quelle que soit la méthode utilisée pour mesurer les intensités. En identifiant A comme étant $\Delta E_{21}/k$, le gap entre les niveaux émetteurs divisés par la constante de Boltzmann, nous pouvons identifier l'énergie de séparation des niveaux ou sous-niveaux Stark. En appliquant la relation de Boltzmann (équation 3.2) nous retrouvons l'équation de la méthode RIF ⁴ (Chapitre 2 équation 2.12).

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = \frac{\Delta E_{21}}{k.T} - \ln(C) \quad (3.2)$$

Nous déduisons des coefficients directeurs de ces droites : $\Delta E_{\text{Int}} = 711 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E' = 656 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E'_{\text{Dec}} = 636 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 732 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E_{\text{Dec}} = 759 \text{ cm}^{-1}$.

Bien qu'il soit possible de déterminer la température du cristal par la méthode RIF quelle que soit la méthode de mesure des intensités, les gaps énergétiques entre sous-niveaux déterminés par cette étude sont différents. Ces gaps sont censés correspondre aux différences d'énergie entre sous-niveaux Stark déterminés par la spectroscopie (Chapitre 2 tableau 2.1). Dans le cas de la méthode par intégration ($\Delta E_{\text{Int}} = 711 \text{ cm}^{-1}$), la différence était prévisible puisque cette méthode mesure des intensités de luminescence de couple de niveaux thermalisés n'ayant pas les mêmes propriétés que les couples utilisés pour les deux autres méthodes et des intensités de fluorescence provenant des niveaux supérieurs. En revanche en ce qui concerne les méthodes de mesure des raies individuelles, les différences d'énergie entre les couples de sous-niveaux $^2\text{H}_{11/2} (1) - ^4\text{S}_{3/2} (1)$ et $^2\text{H}_{11/2} (1) - ^4\text{S}_{3/2} (2)$ devraient être respectivement de 750 et 630 cm^{-1} . Pour la méthode MHR, les gaps sont respectivement de 732 et 656 cm^{-1} . Pour la méthode MRD, ils sont respectivement de 759 et 636 cm^{-1} .

Ecart relatif entre les valeurs spectroscopiques et les valeurs déterminées avec MHR et MRD	ΔE	$\Delta E'$
MHR	2.4 %	4.1 %
MRD	1.2 %	1.0 %

Tableau 3.1 : Ecarts relatifs entre les valeurs des gaps énergétiques entre les sous-niveaux $^2H_{11/2}$ (1)- $^4S_{3/2}$ (1) (ΔE) et les sous-niveaux $^2H_{11/2}$ (1)- $^4S_{3/2}$ (2) ($\Delta E'$) déterminées par spectroscopie et celles obtenues par notre étude en utilisant les deux méthodes MHR et MRD

La différence entre les valeurs de gaps, issus de l'étude spectroscopique et issus de la droite de calibration, s'explique par la contribution en intensité des raies voisines, contribution partiellement supprimée avec la méthode MRD. Bien que les différences d'énergie calculées par les deux méthodes de mesure des raies individuelles et les énergies déterminées par spectroscopie soient relativement faibles (tableau 3.1), la méthode MRD semble être la plus appropriée pour la mesure des intensités.

3.1.2.2 Avec réabsorption

Nous présentons deux études similaires à l'étude précédente, mais ici, la réabsorption de la luminescence est forcée par une augmentation de l'épaisseur de cristal, le spot laser est positionné à 0.5 et 1 mm du bord du cristal duquel est mesuré la luminescence (figure 3.2). Ces études avec une réabsorption ont le même montage expérimental, la même gamme de température et les trois méthodes de mesure de l'intensité que l'étude sans réabsorption.

La figure 3.5 met en évidence la réabsorption avec l'augmentation de l'épaisseur (0, 0.5 et 1 mm). Sur cette figure sont superposés la transmission du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) et les trois spectres d'émission de ce même cristal avec trois épaisseurs de cristal traversées par la fluorescence. Les spectres sont normalisés à 553 nm, le minimum d'absorption de ce cristal dans cette gamme de longueur d'onde.

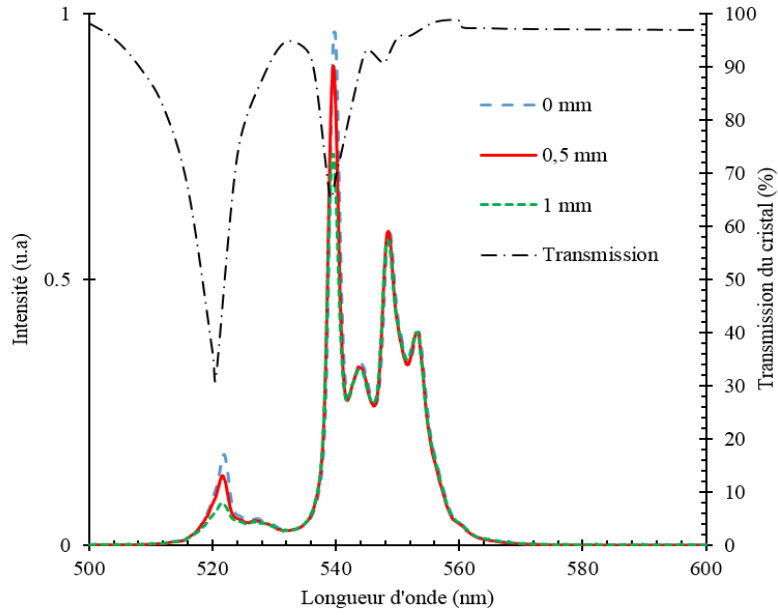


Figure 3.5 : Comparaison des spectres de fluorescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante avec réabsorption (trait plein rouge pour 0.5 mm et trait pointillé vert pour 1 mm) et sans réabsorption (trait bleu pointillé). Transmission du cristal à température ambiante dans la zone 500-600 nm (tiret noir).

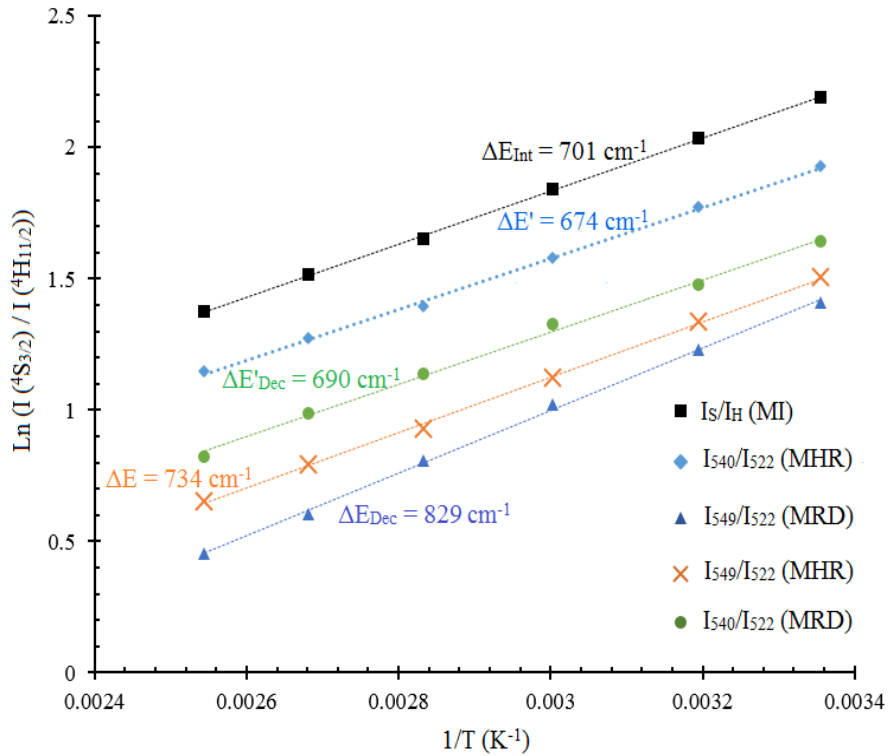


Figure 3.6 : Logarithme népérien du rapport des intensités provenant des niveaux thermalisés déterminées selon les deux méthodes des raies individuelles et de la méthode par intégration du spectre avec réabsorption (0.5 mm)

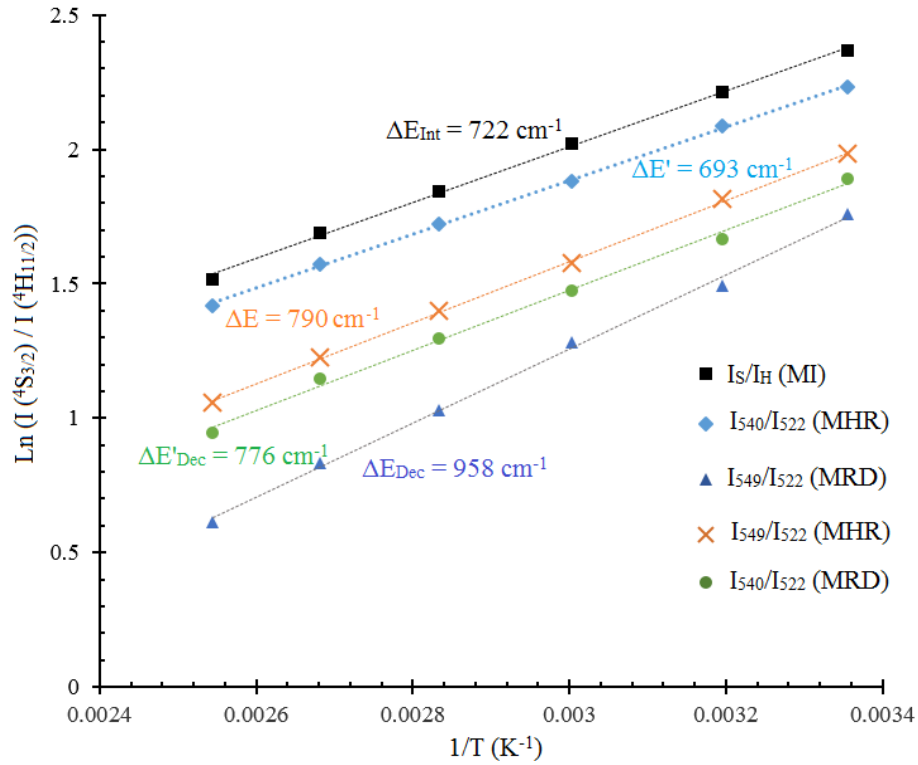


Figure 3.7 : Logarithme népérien du rapport des intensités provenant des niveaux thermalisés déterminées selon les deux méthodes des raies individuelles et de la méthode par intégration du spectre avec réabsorption (1 mm)

Les figures 3.6 (épaisseur traversée de 0.5 mm) et 3.7 (épaisseur traversée de 1 mm) mettent en évidence l'impact de cette réabsorption sur les gaps énergétiques déterminés à partir de la mesure des intensités de fluorescence en fonction de la température.

Epaisseur (mm)	0		0.5		1	
	Gap	Constante expérimentale	Gap	Constante expérimentale	Gap	Constante expérimentale
ΔE et C	732	9.6	734	7.7	790	6.2
$\Delta E'$ et C'	656	4.4	674	3.8	693	3.0
ΔE_{Int} et C_{Int}	711	3.8	701	3.3	722	3.0
ΔE_{Dec} et C_{Dec}	759	11.0	829	13.2	958	17.7
$\Delta E'_{Dec}$ et C'_{Dec}	636	4.7	690	5.4	776	6.5

Tableau 3.2 : Ecart énergétique, ΔE (ratio I_{522}/I_{549} méthode MHR), $\Delta E'$ (ratio I_{522}/I_{540} méthode MHR), ΔE_{Int} (ratio I_H/I_S méthode MI), ΔE_{Dec} (ratio I_{522}/I_{549} méthode MRD) et $\Delta E'_{Dec}$ (ratio I_{522}/I_{540} méthode MRD), en fonction de l'épaisseur de cristal traversée (0, 0.5 et 1 mm).

L'altération du spectre par la réabsorption forcée a un effet très important sur les gaps énergétiques déterminés par l'étude en température.

Les écarts énergétiques et les constantes expérimentales C , selon le ratio et la méthode de détermination des intensités, sont présentés dans le tableau 3.2 en fonction de l'épaisseur de cristal traversée.

Les gaps, hormis celui déterminé avec la mesure des intensités par la méthode par intégration, augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de cristal traversée par la fluorescence. Au-delà des gaps énergétiques, les ordonnées à l'origine ($\ln(C)$), non indiquées sur les figures 3.4, 3.6 et 3.7, changent significativement. Les constantes C , dépendante des conditions expérimentales et de la méthode de mesure des intensités, diminuent avec l'augmentation de l'absorption avec les méthodes de mesure des intensités MI et MHR. Avec la méthode MRD, ces constantes augmentent. Ces constantes C sont d'une importance capitale lorsqu'il s'agit de déterminer la sensibilité absolue d'un capteur de température s'appuyant sur la méthode RIF. Cependant, afin de pouvoir comparer les sensibilités d'un capteur à l'autre et d'un dispositif expérimental à l'autre, la sensibilité choisie dans la littérature est la sensibilité relative ^{2,5-8}, ce qui supprime l'impact des constantes expérimentales C . Dans notre étude il est pourtant pertinent d'utiliser la sensibilité absolue, et donc de considérer les constantes C , car le cristal, et le montage expérimental sont identiques. Qui plus est, les trois méthodes de détermination des intensités étudiées sont appliquées, pour chaque température, au même spectre expérimental.

3.1.3 Sensibilité à la température

Quelle que soit la méthode de mesure des intensités de fluorescence utilisée, l'étude de la variation de la luminescence en fonction de la température du cristal nous a permis d'établir la faisabilité de mesurer la température du cristal. Cependant, le capteur de température idéal doit posséder des sensibilités absolue et relative élevées à une température donnée. Nous proposons donc d'évaluer les sensibilités de ce cristal à l'aide des différentes méthodes de mesure des intensités.

3.1.3.1 Sensibilités absolue et relative

La sensibilité d'un capteur est déterminée à partir de la variation de ce que l'on veut calculer, dans le cas de la méthode RIF ceci correspond à la dérivée du ratio des intensités R de fluorescence par la température T ^{2,7,8}.

$$S = \frac{dR}{dT} \quad (3.3)$$

Nous distinguons deux types de sensibilité, la sensibilité absolue (S_A) et la sensibilité relative (S_R). La sensibilité absolue (équation 3.4) est directement issue de l'équation 3.3, la sensibilité relative quant à elle correspond à la sensibilité absolue divisée par le ratio des intensités (équation 3.5).

$$S_A = \frac{dR}{dT} = R \cdot \frac{\Delta E}{k \cdot T^2} \quad (3.4)$$

$$S_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = \frac{\Delta E}{k \cdot T^2} \quad (3.5)$$

Nous ne nous intéresserons qu'aux sensibilités absolues. La sensibilité relative est utile pour comparer les différentes matrices dopées TR^{3+} , or comme nous cherchons à comparer les sensibilités d'un même cristal en fonction de la méthode utilisée pour mesurer l'intensité de fluorescence. La sensibilité relative ne dépend que du gap énergétique entre les niveaux thermalisés, dans notre cas les gaps restent proches, la sensibilité relative ne présente que peu d'intérêt dans cette étude.

3.1.3.2 Sensibilités absolues du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+})

A partir de l'équation 3.4 nous avons déterminé la sensibilité absolue (figure 3.8) du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}). Ces sensibilités sont calculées sur une gamme de température de 200 à 800 K.

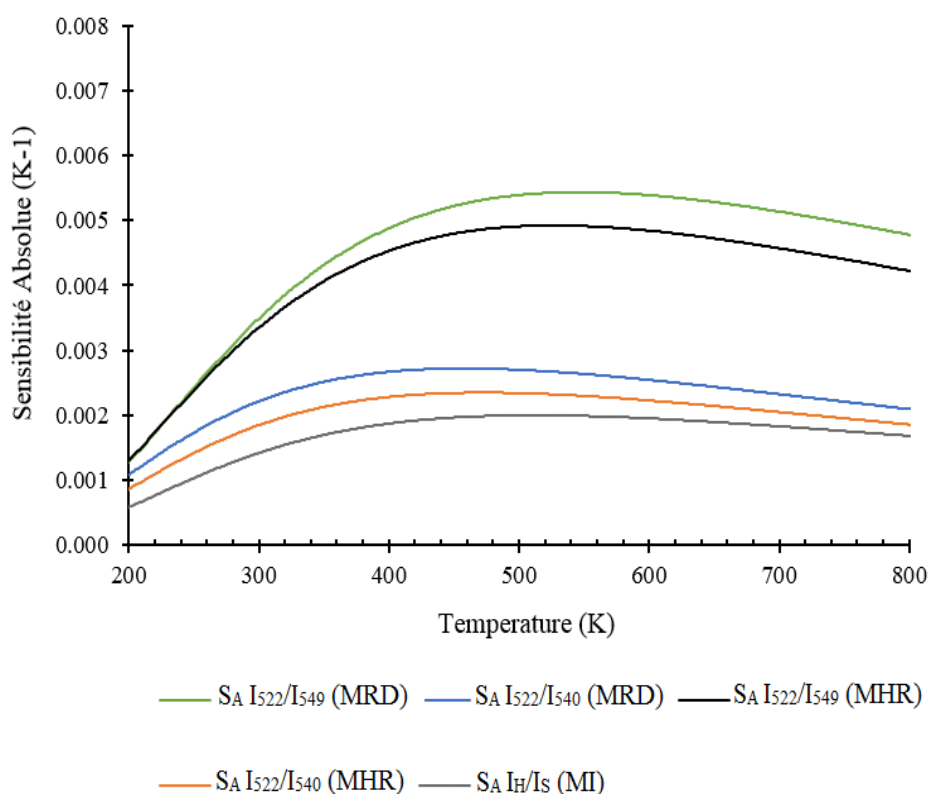


Figure 3.8 : Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) déterminées à partir des trois méthodes de mesures des intensités de fluorescence sans réabsorption

Le maximum des sensibilités absolues maximales du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) sont reportées dans la première partie tableau 3.3.

A l'aide des résultats présentés sur la figure 3.8 et le tableau 3.3, nous constatons que la sensibilité du capteur varie fortement avec le ratio et la méthode utilisée pour mesurer les intensités. En utilisant la méthode par intégration, la sensibilité calculée est faible vis-à-vis des sensibilités calculées par les méthodes des raies individuelles. En revanche nous voyons une grande disparité entre les sensibilités absolues des deux couples de raies (MHR et/ou MRD). Le ratio I_{522}/I_{549} semble deux fois plus sensible à la température que le ratio I_{522}/I_{540} . L'application de la méthode de la déconvolution partielle augmente légèrement la sensibilité de ces ratios. Au maximum de sensibilité, pour le ratio I_{522}/I_{540} l'augmentation de sensibilité est de 15.8 % et pour le ratio I_{522}/I_{549} l'augmentation de sensibilité est de 10.4 %. Ces variations de sensibilités absolues calculées, selon la méthode de détermination des intensités et le ratio choisi, sont principalement dues aux valeurs des constantes expérimentales (tableau 3.2).

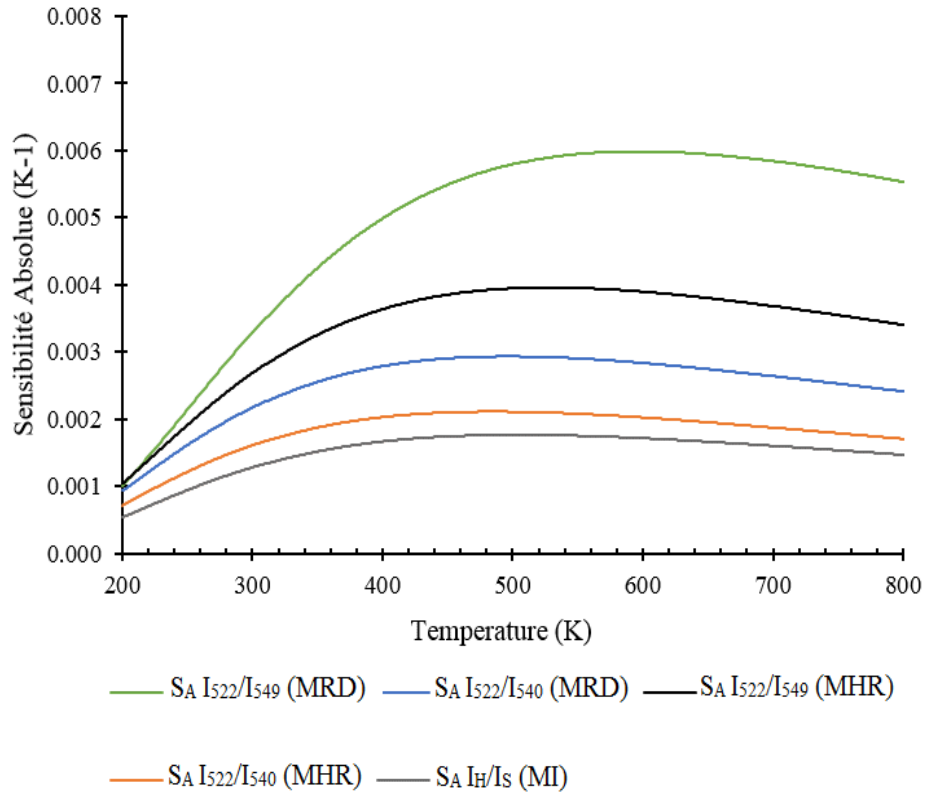


Figure 3.9 : Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) déterminées à partir des trois méthodes de mesures des intensités de fluorescence avec réabsorption (0.5 mm)

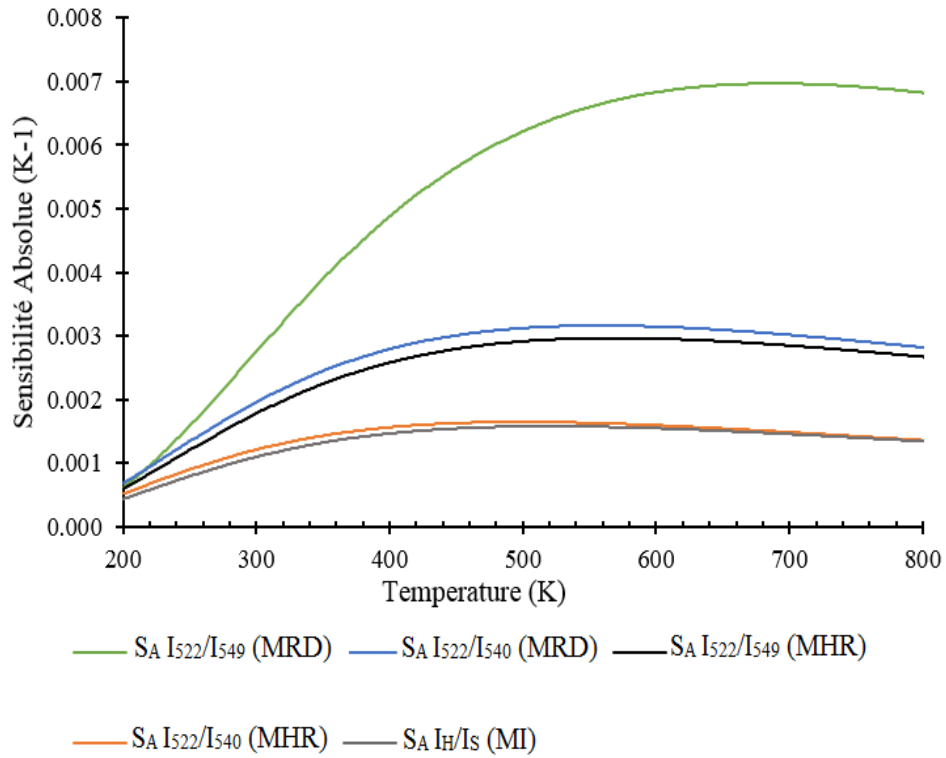


Figure 3.10 : Sensibilités absolues du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) déterminées à partir des trois méthodes de mesures des intensités de fluorescence avec réabsorption (1 mm)

L'utilisation des méthodes mesurant individuellement les intensités des raies d'émission semblent très prometteuses. Cependant nous avons constaté, avec l'étude de la variation de la fluorescence en fonction de la température, qu'une augmentation de la réabsorption change le gap énergétique déterminé et l'ordonnée à l'origine lorsque nous mesurons individuellement l'intensité des raies (figure 3.6, 3.7 et tableau 3.2).

Les figures 3.9 et 3.10 présentent le calcul des sensibilités absolues lorsque la réabsorption de la fluorescence n'est pas négligeable.

Sans réabsorption (0 mm)			
Rapport concerné	Température (K)	$S_A \text{ max } (10^{-3} \text{ K}^{-1})$	Variation relative (%)
I_{522}/I_{549} (MRD)	546	5.43	0
I_{522}/I_{549} (MHR)	527	4.92	0
I_{522}/I_{540} (MRD)	458	2.72	0
I_{522}/I_{540} (MHR)	472	2.35	0
I_H/I_S (MI)	512	2.00	0
Avec réabsorption (0.5 mm)			
Rapport concerné	Température (K)	$S_A \text{ max } (10^{-3} \text{ K}^{-1})$	Variation relative (%)
I_{522}/I_{549} (MRD)	596	5.99	+10.3
I_{522}/I_{549} (MHR)	528	3.96	-19.5
I_{522}/I_{540} (MRD)	497	2.93	+7.7
I_{522}/I_{540} (MHR)	484	2.11	-10.2
I_H/I_S (MI)	504	1.77	-11.5
Avec réabsorption (1 mm)			
Rapport concerné	Température (K)	$S_A \text{ max } (10^{-3} \text{ K}^{-1})$	Variation relative (%)
I_{522}/I_{549} (MRD)	689	6.97	+28.4
I_{522}/I_{549} (MHR)	569	2.96	-39.8
I_{522}/I_{540} (MRD)	558	3.16	+16.1
I_{522}/I_{540} (MHR)	499	1.65	-29.8
I_H/I_S (MI)	519	1.58	-21.0

Tableau 3.3 : Sensibilités absolues maximales du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), avec et sans réabsorption, et variation relative du maximum des sensibilités absolues par rapport aux sensibilités absolues sans réabsorption correspondantes.

L'augmentation de l'épaisseur de cristal traversée par la fluorescence a un effet particulier sur les sensibilités absolues. Nous constatons qu'avec la méthode par intégration, la sensibilité absolue diminue : passant de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, sans réabsorption, à $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, avec une réabsorption maximale, soit une diminution relative de la sensibilité absolue de 21%.

En ce qui concerne la méthode MHR, les sensibilités absolues diminuent davantage avec l'augmentation de la réabsorption. D'autant que la diminution relative à l'absorption maximale est différente si l'on considère le ratio I_{522}/I_{540} ($\approx 30\%$) ou le ratio I_{522}/I_{549} ($\approx 40\%$).

Quant à la méthode MRD, l'effet est inverse. On constate une augmentation des sensibilités absolues calculées à partir des ratios d'intensités mesurées avec cette méthode. Cette augmentation des S_A avec l'augmentation de la réabsorption est, comme la baisse des S_A (MHR), différente selon le rapport considéré. Toutefois, la variation relative est moins importante avec la méthode MRD qu'avec la méthode MHR.

La méthode pour mesurer les intensités de fluorescence de ce capteur de température a donc un fort impact sur la sensibilité de ce capteur. L'utilisation de la méthode des raies individuelles, notamment la méthode MRD sur le ratio I_{522}/I_{549} , donne une très bonne sensibilité absolue du capteur à la température. Cependant lorsque la réabsorption de la fluorescence n'est pas négligeable, les sensibilités données par les méthodes des raies individuelles sont largement discutables. La réabsorption est toujours à éviter et c'est pour cela que l'étude de cristaux massifs se fait toujours avec l'excitation laser en bord de cristal. Cependant lorsque l'on étudie ou utilise des capteurs de température ayant des dimensions inférieures au faisceau laser excitateur focalisé, la question de la réabsorption se pose à nouveau. En effet, nous devons donc être prudents avec les différentes méthodes de mesure des intensités de fluorescence surtout si la réabsorption n'est pas négligeable. Nous aborderons ce point dans le cadre des microcristaux dans le chapitre 4.

3.2 Etude de l'absorption des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm en fonction de la température

Cette dernière partie de chapitre, concernant l'étude du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), va s'axer autour de l'absorption de ce cristal en fonction de la température dans la gamme de longueur d'onde du spectre de fluorescence. Comme nous l'avons vu précédemment, l'absorption dans la zone de fluorescence du spectre est plus ou moins importante aux longueurs

d'onde 522, 540 et 549 nm. Le but de cette partie est donc d'observer l'influence de la température sur l'absorption de ces longueurs d'onde.

3.2.1 Dispositif expérimental de mesure l'absorption en fonction de la température

Pour cette étude, nous avons utilisé le montage expérimental décrit dans la figure 3.11. Les différences avec le montage permettant l'étude de la fluorescence en fonction de la température sont dans l'excitation et la détection. La diode laser et le spectromètre sont remplacés par le spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 9 qui assure l'excitation et la détection.

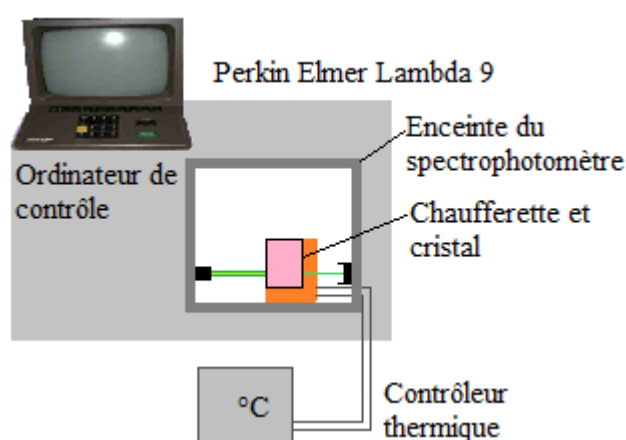


Figure 3.11 : Schéma du montage expérimental permettant l'étude de l'absorption en fonction de la température

L'absorption est mesurée sur une gamme de longueur d'onde entre 500 et 700 nm et sur une gamme de température de 25 à 120°C. Nous ne présenterons que les absorptions en fonction de la température dans la gamme 500-560 nm car elle correspond à la gamme de longueur d'onde du spectre de fluorescence. Un support isolant a été conçu pour permettre le maintien de la chaufferette dans l'enceinte du spectrophotomètre sans endommager le spectrophotomètre. Le système de chauffage du cristal est le même que celui utilisé dans le montage de l'étude de la fluorescence de la partie 3.1 de ce chapitre (chaufferette de cuivre + contrôleur thermique + graisse thermique). Une ouverture dans la chaufferette permet le passage de la lumière à la sortie du cristal jusqu'au détecteur du spectrophotomètre.

3.2.2 Spectre d'absorption

Les trois longueurs, 522, 540 et 549 nm, utilisées pour déterminer la température du cristal avec les deux méthodes basées sur la mesure des raies de luminescence individuelles, présentent des taux d'absorptions différents à température ambiante (figure 3.5). Nous avons vu que la réabsorption influence la détermination de la température lorsqu'elle n'était pas négligeable. Une étude du comportement de l'absorption avec la température est intéressante afin de prendre en compte tous les paramètres dans l'application de la méthode RIF.

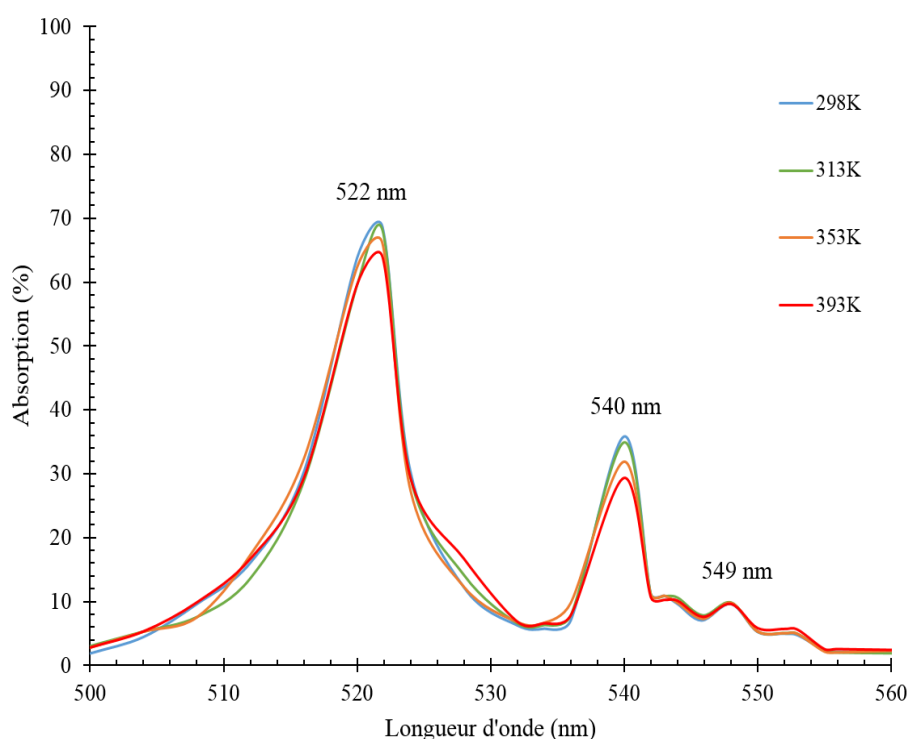


Figure 3.12 : Spectres d'absorption mesurés au spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 9 du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) d'une épaisseur de 1.91 mm en fonction de la température

La figure 3.12 présente l'évolution du spectre d'absorption de 25 à 120 °C sur la gamme 500-560 nm. Nous constatons une nette diminution de l'absorption aux longueurs d'onde 522 et 540 nm alors qu'elle semble être constante 549 nm. Les valeurs des absorptions de ces trois longueurs d'onde sont tracées pour différentes températures sur la figure 3.13.

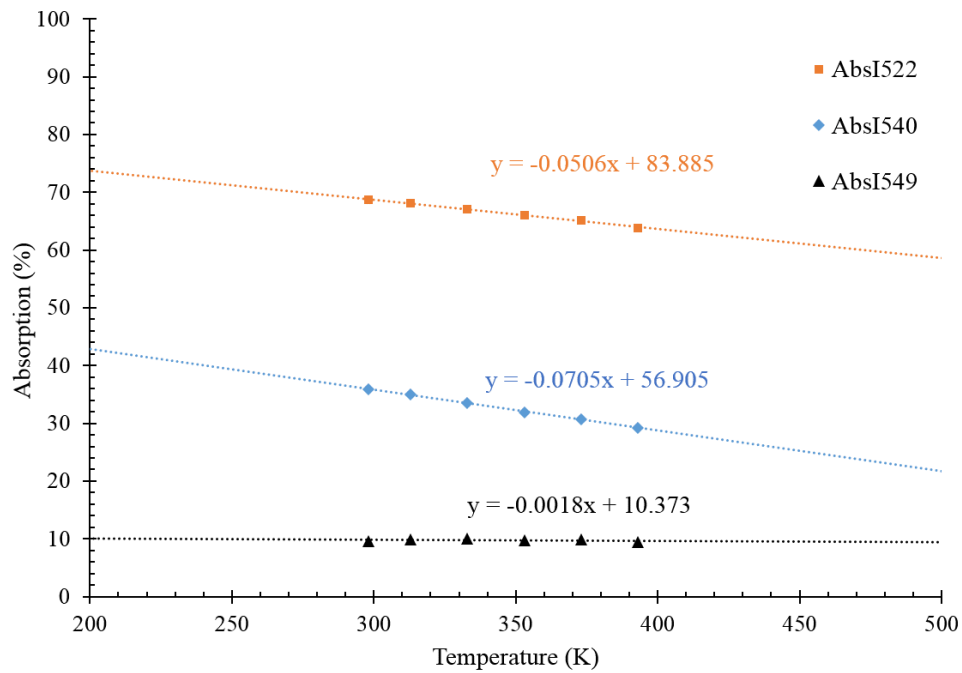


Figure 3.13 : Variation de l'absorption des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm mesurées au Perkin Elmer d'un cristal massif de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température.

Les observations faites sur la figure 3.12 sont confirmées sur la figure 3.13 : on constate une nette décroissance de l'absorption aux longueurs d'onde 522 et 540 nm et la stabilité de l'absorption à la longueur d'onde 549 nm. Expérimentalement, l'évolution de l'absorption sur ces trois longueurs d'onde est linéaire avec la température. Les coefficients directeurs de ces droites AbsI522, AbsI540 et AbsI549 sont respectivement : $-5,06 \cdot 10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$, $-7,05 \cdot 10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$ et $-0,18 \cdot 10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$. Les absorptions aux longueurs d'onde 522 et 540 nm sont du même ordre de grandeur. Par contre, nous n'avons pas observé d'évolution de l'absorption à la longueur d'onde 549 nm, celle-ci est stable. L'origine de cette différence entre les variations d'absorption est la variation de population d'ions excités selon la température.

3.2.3 Etude des populations d'ions excités dans les états des sous-niveaux Stark du niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ en fonction de la température

La méthode RIF est basée sur l'émission de niveaux thermiquement couplés. La quantité de photons émis est dépendante, entre autres paramètres, du nombre des ions excités dans ces états. Nous savons que les populations des ions suivent une loi de Boltzmann et donc sont dépendants de la température, c'est pour cette raison que l'équation de la technique RIF est basée sur une loi de Boltzmann. Nous ne nous sommes pas intéressés ici aux émissions radiatives 522, 540 et

549 nm, mais à l'absorption de ces émissions et à l'origine de la différence de variation d'absorption entre ces trois longueurs d'onde. Nous savons, grâce à l'étude spectroscopique de ce cristal (Annexe 2), que les émissions 522, 540 et 549 nm sont respectivement issues des transitions radiatives ${}^2\text{H}_{11/2} (1) \Rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (1)$, ${}^4\text{S}_{3/2} (2) \Rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (1)$ et ${}^4\text{S}_{3/2} (1) \Rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (4)$. La figure 3.14 illustre l'absorption des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm, par le raisonnement inverse des émissions radiatives correspondantes.

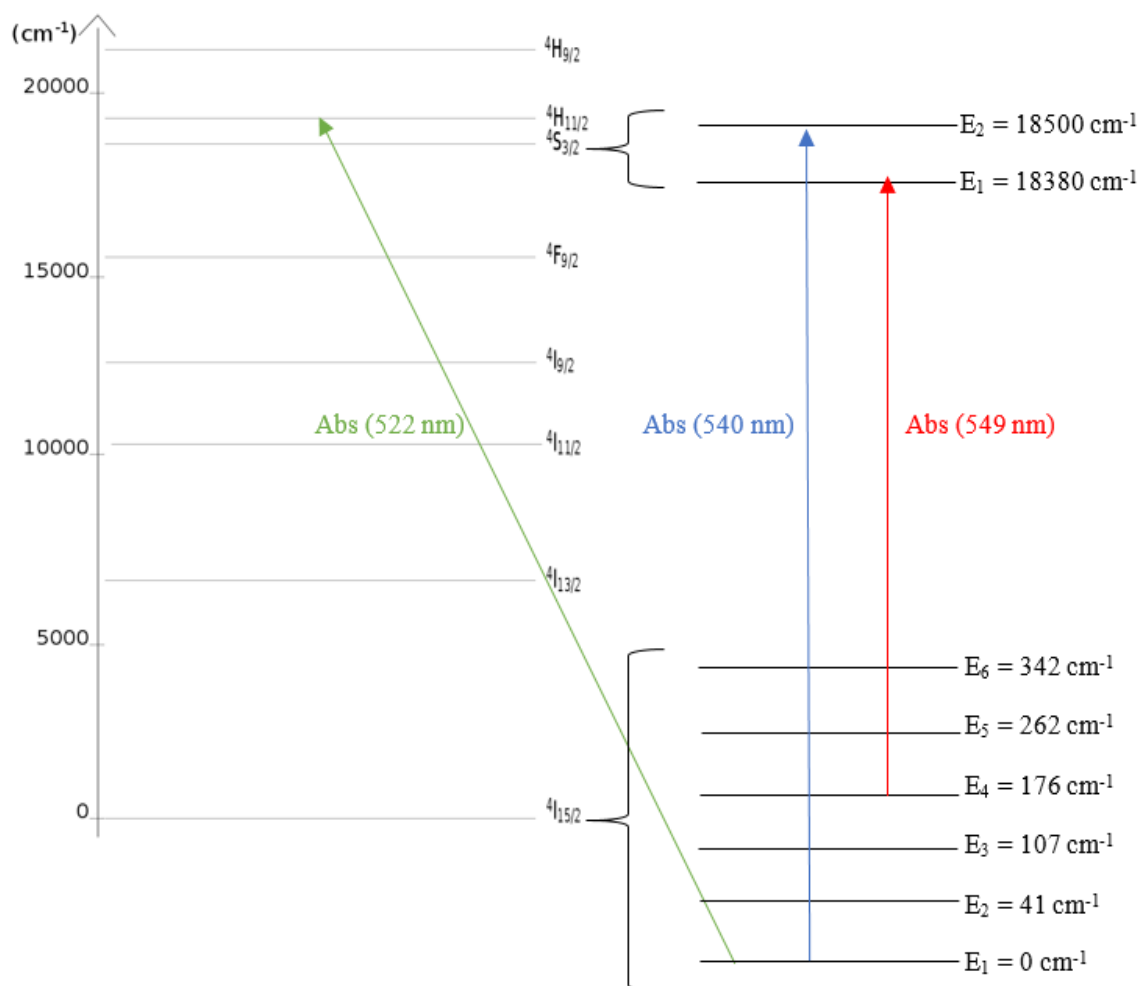


Figure 3.14 : Mécanisme d'absorption des longueurs d'onde 522 nm, 540 nm et 549 nm sur le diagramme d'énergie de l' Er^{3+} dans le $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) avec l'énergie des sous-niveaux Stark des niveaux ${}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$

Les longueurs d'onde 522 et 540 nm sont absorbées par des ions dans l'état ${}^4\text{I}_{15/2} (1)$ et permettent respectivement l'excitation de ces ions jusqu'aux états ${}^2\text{H}_{11/2} (1)$ et ${}^4\text{S}_{3/2} (2)$. A la différence de 522 et 540 nm, les photons de longueur d'onde 549 nm sont absorbés par des ions dans l'état ${}^4\text{I}_{15/2} (4)$ et permettent la transition de ces ions jusqu'à l'état ${}^4\text{S}_{3/2} (1)$.

Les autres absorptions présentes sur le spectre d'absorption du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) ont pour origine l'absorption depuis d'autres sous-niveaux Stark du niveau fondamental ou encore d'autre sous-niveaux Stark de niveaux supérieurs.

Un calcul sur les populations relatives des ions dans les états des sous-niveaux Stark du niveau fondamental peut être effectué. En première approximation nous considérons N le nombre des ions sur le niveau n_1 à $T = 0$ K. Nous nommerons n_1 la population des ions dans l'état du sous-niveau Stark du niveau fondamental ($^4\text{I}_{15/2} (1)$) ayant l'énergie E_1 (figure 3.14). La population n_j sera une population quelconque des ions dans l'état du sous-niveau Stark du niveau fondamental ($^4\text{I}_{15/2} (j)$) ayant l'énergie E_j supérieure ou égale à E_1 .

En seconde approximation nous considérons qu'à T quelconque :

$$N = \sum_{j=1}^6 n_j \quad (3.6)$$

$$\Delta E_{ji} = E_j - E_i \quad (3.7)$$

D'après l'équation 3.6, N est la population totale des ions correspondante à la somme de toutes les populations des ions dans les états des 6 sous-niveaux Stark du niveau fondamental déterminés par la spectroscopie de ce cristal. L'équation 3.7 définit l'écart énergétique entre les sous-niveaux i et j où i est inférieur ou égal à j .

D'après la statistique de Boltzmann, pour j et T quelconques :

$$n_j = N \cdot e^{-\frac{E_j}{k.T}} \quad (3.8)$$

A partir du rapport de la population d'un niveau quelconque j et de la population n_1 , on en déduit l'équation 3.9.

$$\frac{n_j}{n_1} = \frac{N \cdot e^{-\frac{E_j}{k.T}}}{N \cdot e^{-\frac{E_1}{k.T}}} = e^{-\frac{\Delta E_{j1}}{k.T}} \rightarrow n_j = n_1 \cdot e^{-\frac{\Delta E_{j1}}{k.T}} \quad (3.9)$$

$$N = \sum_{j=1}^6 n_1 \cdot e^{-\frac{\Delta E_{j1}}{k.T}} \rightarrow n_1 = \frac{N}{\sum_{j=1}^6 e^{-\frac{\Delta E_{j1}}{k.T}}} \quad (3.10)$$

L'équation 3.10 permet d'obtenir n_1 en fonction de la population totale N . En injectant l'équation 3.10 dans 3.9, on en déduit, pour i un sous-niveau Stark du fondamental quelconque, la population n_i en fonction de la population totale N , l'énergie E_i , la température T , la constante de Boltzmann k et l'écart énergétique ΔE_{j1} entre le sous-niveau j et le sous-niveau 1 (équation 3.11).

$$n_i = \frac{N.e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^6 e^{-\frac{\Delta E_{j1}}{kT}}} \quad (3.11)$$

En appliquant ce calcul de population à notre problème à 6 sous-niveaux et en définissant la population totale $N = 1$, nous avons les populations relatives des 6 sous-niveaux :

$$n_1 = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\sum_{j=1}^6 e^{-\frac{\Delta E_{j1}}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{31}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{41}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{51}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{61}}{kT}}} \quad (3.12)$$

$$n_2 = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{31}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{41}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{51}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{61}}{kT}}} \quad (3.13)$$

$$n_3 = \frac{e^{-\frac{E_3}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{31}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{41}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{51}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{61}}{kT}}} \quad (3.14)$$

$$n_4 = \frac{e^{-\frac{E_4}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{31}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{41}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{51}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{61}}{kT}}} \quad (3.15)$$

$$n_5 = \frac{e^{-\frac{E_5}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{31}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{41}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{51}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{61}}{kT}}} \quad (3.16)$$

$$n_6 = \frac{e^{-\frac{E_6}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{31}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{41}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{51}}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E_{61}}{kT}}} \quad (3.17)$$

Nous avons représenté dans la figure 3.15 les populations relatives des sous-niveaux Stark du niveau fondamental de l' Er^{3+} dans le cristal de $\text{Cd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température (0-430 K).

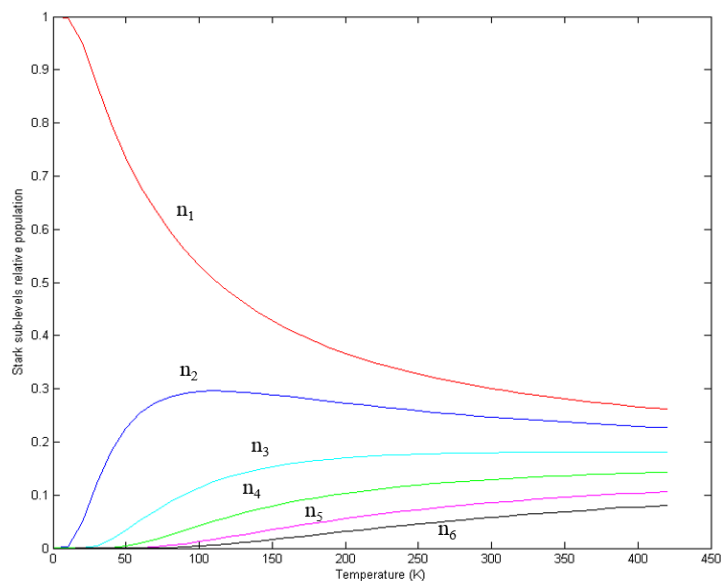


Figure 3.15 : Populations relatives des ions Erbium excités sur chacun des six sous-niveaux Stark du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ dans le $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la température.

Ce calcul de population relative met en évidence la décroissance de la population n_1 de 0 à 430 K. La population n_2 augmente jusqu'à environ 100 K et décroît. Les populations n_3 , n_4 , n_5 et n_6 augmentent sur cette gamme de température. A très haute température, ces populations relatives tendent vers un équilibre théorique où $n_i=1/6=0.167$.

La figure 3.16 représente l'évolution des populations relatives n_1 et n_4 dans la gamme de température d'étude de l'évolution des absorptions (25-120 °C).

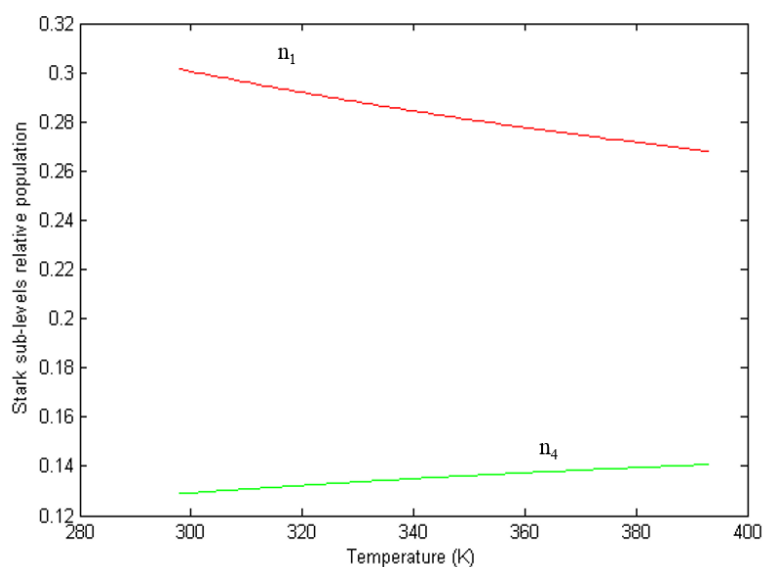


Figure 3.16 : Evolution des populations relatives des ions Erbium excités sur les sous-niveaux Stark n_1 et n_4 du niveau fondamental $^4I_{15/2}$ en fonction dans la gamme de température 297-393 K dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er)

L'évolution des populations n_1 et n_4 présentées dans la figure 3.16 est en accord avec les résultats expérimentaux présentés dans la figure 3.13 :

- Expérimentalement, les absorptions aux longueurs d'onde 522 et 540 nm, absorbées depuis le niveau n_1 du niveau $^4I_{15/2}$ (figure 3.14), diminue avec la température (figure 3.13). Les données de la figure 3.16 nous montrent une diminution de la population n_1 lorsque la température augmente. Ainsi, concernant les longueurs d'onde 522 et 540 nm, la diminution de l'absorption à ces longueurs d'onde est parfaitement expliquée par la variation de la population n_1 avec la température.

- Pour la longueur d'onde 549 nm, expérimentalement, nous constatons une stagnation de l'absorption quelle que soit la température (figure 3.13). Puisque l'absorption de la longueur d'onde 549 nm se produit à partir du sous-niveau Stark $^4I_{15/2}$ (4), l'absorption à cette longueur d'onde est donc régit par la population n_4 . La figure 3.16 décrit l'évolution de la population n_4 selon la température et nous y constatons qu'elle augmente.

La différence de variation d'absorption des photons 549 nm avec les photons 522 et 540 nm est, au moins en partie, expliquée par la variation de populations des ions dans les différents sous-niveaux Stark de l'état fondamental.

Ce calcul nous permet d'envisager une prédiction de l'absorption à une longueur d'onde donnée, en fonction de la population des ions erbium excités sur le sous-niveau $^4I_{15/2}$ (n) dont est issue l'absorption à une température donnée. Cette absorption à une température donnée permettrait alors de corriger la température déterminée par la méthode RIF lorsque l'absorption n'est pas négligeable.

3.3 Conclusion

Nous avons dans un premier temps étudié la variation des raies de luminescences du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4 % Er^{3+}) en fonction de la température. Nous avons appliqué les trois méthodes de détermination des intensités (MI, MHR et MRD) aux spectres expérimentaux et avons comparé les résultats obtenus quant à la relation entre température et ratio des intensités. Ces trois méthodes de mesure sont utilisables pour la mesure de température car chacune permet d'obtenir des relations linéaires entre le logarithme népérien du rapport des intensités de fluorescence des niveaux thermalisés et l'inverse de la température. La méthode utilisée, MI, MHR ou MRD, pour mesurer les intensités donne cependant de légères différences, notamment dans la détermination des gaps énergétiques entre niveaux ou sous-niveaux Stark de l'ordre de

la dizaine de cm^{-1} . Nous avons constaté que la méthode basée sur une déconvolution partielle du spectre de fluorescence était la plus performante pour retrouver des gaps énergétiques proches des valeurs spectroscopiques. Ajoutons que les sensibilités absolues avec les méthodes des raies individuelles sont bien supérieures à celle obtenue avec la méthode par intégration du spectre quel que soit le couple de raies utilisé. Nous avons voulu étudier l'effet de la réabsorption selon la méthode de mesure des intensités utilisée. Notons qu'il est possible de retrouver des relations linéaires entre le ratio des intensités mesurées et l'inverse de la température, quelles que soient les méthodes de mesure des intensités et l'épaisseur de cristal traversée. Les gaps énergétiques, obtenus avec l'étude en température, changent significativement avec l'augmentation de la réabsorption dans les cas des méthodes MHR et MRD. Dans le cas de la méthode MI, la variation du gap calculé ne semble pas suivre d'évolution prévisible, la valeur du gap oscille autour de 700 cm^{-1} . Bien que des relations linéaires soient établies entre les logarithmes népériens des ratios des intensités et l'inverse de la température, ces nouveaux gaps énergétiques ne sont plus en accord avec les valeurs spectroscopiques. L'étude des sensibilités absolues a montré que la réabsorption impactait la sensibilité en température et donc celle du capteur de température. Selon la méthode, la variation est soit positive (MRD), soit négative (MHR et MI). Avec les méthodes MHR et MI, les maximums des S_A diminuent avec l'augmentation de la réabsorption. Avec la méthode MRD le maximum de la sensibilité absolue augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de cristal traversée. En valeurs absolues, la variation relative de la sensibilité absolue est plus importante dans le cas des méthodes considérant individuellement les raies d'émission (MRD et MHR). En considérant les gaps énergétiques et les S_A maximums obtenus avec chaque méthode lorsque la réabsorption augmente, nous observons que les méthodes de mesure des intensités utilisant les raies individuelles sont plus sensibles à la réabsorption que la méthode par intégration.

Nous avons montré qu'il est possible de déterminer la température du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) par la méthode RIF lorsque la réabsorption est non négligeable, cependant l'interprétation de l'origine de ces nouveaux gaps et des nouvelles constantes expérimentales est complexe. En effet, une forte réabsorption n'exclut pas une relation linéaire entre l'inverse de la température et le logarithme népérien du ratio des intensités. Il est alors possible d'imaginer qu'un simple facteur multiplicatif lié aux absorptions des raies considérées permettrait de remonter aux valeurs spectroscopiques des gaps énergétiques séparant les niveaux thermalisés émetteurs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons donc étudié la variation de l'absorption du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dans la gamme de longueur d'onde du spectre d'émission vert

en fonction de la température. Les absorptions aux longueurs d'onde 522, 540 et 549, respectivement identifiés comme ayant pour origines les transitions $^4I_{15/2}(1) \Rightarrow ^2H_{11/2}(1)$, $^4I_{15/2}(1) \Rightarrow ^4S_{3/2}(2)$ et $^4I_{15/2}(4) \Rightarrow ^4S_{3/2}(1)$, ont été mesurées en fonction de la température dans les mêmes conditions que l'étude de la luminescence. Expérimentalement, les absorptions aux longueurs d'onde 522 et 540 nm varient linéairement avec la température dans la gamme de température 25-140 °C. En comparaison, la variation d'absorption à 549 nm est négligeable vis-à-vis de la variation d'absorption aux deux autres longueurs d'onde. Sachant que la mesure de la température par la méthode RIF s'appuie sur un rapport d'intensité, si la réabsorption n'est pas négligeable alors il faut prendre en compte le comportement en température de la réabsorption. Le calcul de la variation des populations relatives des ions Erbium, excités sur les sous-niveaux Stark du niveau fondamental $^4I_{15/2}$, nous a permis de comprendre l'origine de la faible absorption de la longueur d'onde 549 nm, ainsi que sa faible variation d'absorption avec la température.

Les études présentées dans ce chapitre ont montré qu'il est possible de mesurer la température par la technique RIF, en utilisant les intensités des émissions des sous-niveaux Stark des niveaux thermalisés. Là où la relation de Boltzmann déterminée à l'aide de la méthode de mesure des intensités MI nous donne un gap énergétique regroupant plusieurs contributions ⁷, (présenté dans le chapitre 2 dans le cas de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4 % Er^{3+})), les MHR et MRD nous permettent de retrouver avec une bonne précision les gaps énergétiques séparant le sous-niveau Stark $^2H_{11/2}(1)$ des sous-niveaux Stark $^4S_{3/2}(1)$ et de $^4S_{3/2}(2)$ déterminés par la spectroscopie, la méthode MRD étant la plus performante. Les sensibilités absolues déterminées à l'aide des méthodes MHR et MRD sont elles aussi meilleures par rapport à la sensibilité absolue déterminée avec la méthode MI. Une réabsorption non négligeable complexifie l'interprétation de la mesure de la température par la méthode RIF et peut potentiellement limiter l'utilisation des méthodes MHR et MRD. Cependant, la corrélation entre les mesures expérimentales de l'absorption et le calcul théorique des populations des ions Erbium sur les sous-niveaux Stark du fondamental en fonction de la température est possible. Une étude poussée, dont ce travail de thèse ne fait pas l'objet, permettrait alors d'utiliser la méthode RIF quelle que soit l'épaisseur de cristal traversée.

Dans le chapitre suivant, nous appliquerons la technique RIF à des microcristaux de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4 % Er^{3+}), individuellement collés sur l'extrémité d'une sonde thermorésistive en Wollaston, afin d'étudier leur échauffement en fonction de la puissance dissipée par la sonde, leur taille et la méthode utilisée pour déterminer les intensités.

Références

1. Trannoy, N. *et al.* Temperature measurement based on photoluminescence of Er^{3+} doped $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ microcrystal coupled to scanning thermal microscopy. *Opt. Mater.* **42**, 526–531 (2015).
2. León-Luis, S. F., Rodríguez-Mendoza, U. R., Martín, I. R., Lalla, E. & Lavín, V. Effects of Er^{3+} concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **176**, 1167–1175 (2013).
3. Chouahda, Z., Duvaut, T., Jouart, J. P. & Diaf, M. Temperature rise monitoring through red-to-green up conversion in Er^{3+} : $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ crystals. *Opt. Mater.* **30**, 1044–1047 (2008).
4. Wade, S. A., Collins, S. F. & Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J. Appl. Phys.* **94**, 4743–4756 (2003).
5. Assy, A. *et al.* Nanoscale thermometry with fluorescent yttrium-based Er/Yb-doped fluoride nanocrystals. *Sensors Actuators A Phys.* **250**, 71–77 (2016).
6. Vetrone, F. *et al.* Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS Nano* **4**, 3254–3258 (2010).
7. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **49**, 339–427 (2016).
8. Alencar, M. A. R. C., Maciel, G. S., De Araújo, C. B. & Patra, A. Er^{3+} -doped BaTiO_3 nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4753–4755 (2004).

Chapitre 4 : Etude de l'échauffement de microcristaux dopés Erbium

Chapitre 4

Etude de l'échauffement de microcristaux dopés Erbium

Introduction	113
4.1 Préparation des sondes hybrides et dispositif expérimental.....	113
4.1.1 Présentation de la sonde thermorésistive en Wollaston.....	114
4.1.2 Méthode de fixation des microcristaux dopés Erbium sur une sonde de Wollaston .	115
4.1.3 Dispositif expérimental de la mesure de l'échauffement d'un microcristal dopé Erbium	117
4.1.4 Présentation des capteurs Sonde de Wollaston/Microcristal	118
4.2 Impact du faisceau gaussien de la diode laser sur la probabilité d'absorption et la variation de population du niveau $^4F_{9/2}$ en fonction de la taille des microcristaux de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+})	121
4.2.1 Etude du faisceau de la diode laser et évaluation de la puissance laser à partir de la simulation d'un faisceau gaussien	121
4.2.2 Détermination des probabilités d'absorption et des populations moyennes des ions Erbium excités au niveau $^4F_{9/2}$ en fonction de la taille du microcristal.....	125
4.3 Etude de l'échauffement de microcristaux de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}).....	131
4.3.1 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium par l'intégration du spectre d'émission (MI).....	131
4.3.2 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium par la mesure de l'intensité des pics du spectre d'émission (MHR).....	132
4.3.3 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium à partir de la déconvolution partielle du spectre d'émission (MRD).....	135
4.3.4 Comparaison des méthodes pour le calcul des échauffements des microcristaux	139
4.3.5 Incertitudes sur les échauffements des microcristaux calculés par la technique RIF	142
4.4 Conclusion.....	148
Références	150

Introduction

Dans le chapitre 3 nous avons étudié la luminescence du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) et en avons conclu qu'il était possible d'utiliser ce cristal comme capteur de température. Nous proposons dans ce chapitre l'application de la technique RIF à des microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) individuellement collés sur l'extrémité d'une sonde thermorésistive en Wollaston. Le couplage de la sonde thermique à un microcristal forme une sonde que nous appellerons sonde hybride.

Nous présenterons dans un premier temps la préparation de ces sondes et le dispositif expérimental permettant l'enregistrement de la luminescence d'un microcristal en fonction de la puissance dissipée par la sonde. Dans le cadre de cette étude, la sonde thermique en Wollaston¹⁻⁵, sert de support chauffant. Puis nous nous intéresserons aux spectres d'émission à température ambiante de chacun des microcristaux de diamètre 5, 10, 20 et 30 μm .

Dans la seconde partie de ce chapitre nous présenterons l'étude du faisceau de la diode rouge utilisée pour l'up-conversion, ce profil étant gaussien et plus large que les microcristaux qui sont étudiés. Sachant que les microcristaux sont de tailles différentes, la densité de puissance laser moyenne sur le microcristal est donc variable selon sa taille. Nous étudierons alors l'impact de cette variation de densité de puissance sur l'up-conversion notamment sur la variation de la population des ions Erbium excités sur le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ en fonction de la taille du microcristal.

Enfin, nous présenterons les résultats quant au calcul de l'échauffement des microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}), en fonction de la puissance dissipée par la sonde, selon la taille des microcristaux et la méthode de détermination des intensités. Cette dernière partie nous permettra de choisir quelle est la méthode de détermination des intensités la plus fiable et la taille du microcristal optimal afin d'optimiser le capteur de température de la sonde hybride.

4.1 Préparation des sondes hybrides et dispositif expérimental

Nous allons présenter dans un premier temps la sonde thermorésistive en Wollaston, qui, dans ce chapitre servira de support chauffant au microcristal. La méthode de préparation des sondes hybrides sera ensuite décrite. Puis nous présenterons le dispositif expérimental de l'enregistrement des spectres de luminescence d'un microcristal en fonction de la puissance dissipée par la sonde sur laquelle il est fixé. Enfin nous terminerons par l'étude de

l'échauffement des microcristaux en fonction de la puissance dissipée par la sonde de Wollaston.

4.1.1 Présentation de la sonde thermorésistive en Wollaston

La sonde thermique de Wollaston (figure 4.1) est une sonde thermorésistive développée par Dinwiddie et al en 1994 ¹. La sonde est fabriquée à partir d'un fil de Wollaston d'un diamètre de 75 μm avec un cœur de Platine-Rhodium de diamètre de 5 μm . Sur l'extrémité de la sonde, le fil de Pt90/Rh10, est mis à nu sur 200 μm de long par un traitement électrochimique et constitue ainsi l'élément thermorésistif de la sonde.

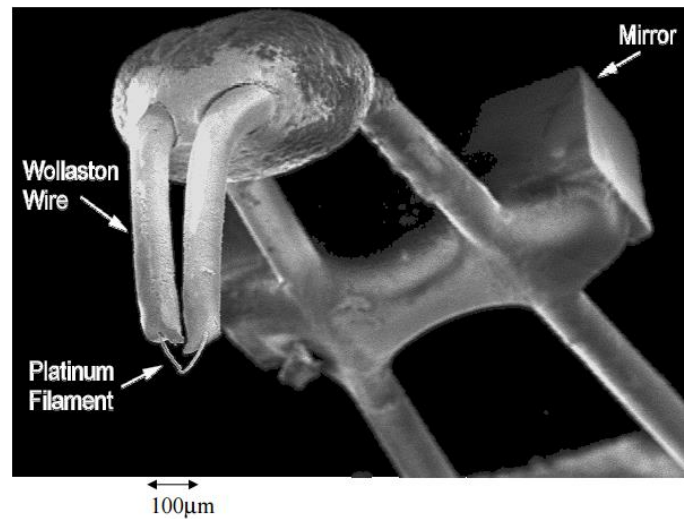


Figure 4.1 : Image MEB d'une sonde thermique en Wollaston ².

Cette sonde est principalement utilisée pour la détermination de la conductivité thermique de matériaux en microscopie thermique à sonde locale (SThM) ²⁻⁴. C'est une sonde thermorésistive, ce qui signifie que sa résistance électrique varie avec sa température comme le décrit l'expression 4.1 ^{1,5}.

$$R_T = R_{T_{amb}}[1 + \alpha(T - T_{amb})] \quad (4.1)$$

Où, T est la température du filament (K), T_{amb} est la température ambiante (K), $R_{T_{amb}}$ est la résistance électrique du filament de Pt/Rh (Ω) à température ambiante, R est la résistance électrique du filament de Pt/Rh (Ω) à la température T , et α est le coefficient de température du filament de Pt/Rh (10%) ($\alpha = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) ^{1,5}.

Dans le cadre de l'étude présentée dans ce chapitre, la sonde thermorésistive est utilisée comme support pour échauffer, par effet Joule, un microcristal en faisant varier le courant électrique parcourant la sonde.

4.1.2 Méthode de fixation des microcristaux dopés Erbium sur une sonde de Wollaston

Les microcristaux sont obtenus à partir d'un morceau du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}). Le cristal massif est écrasé entre deux plaques de verre afin de le réduire en particules micrométriques. La taille et la forme des microcristaux varient fortement, allant d'une centaine de micromètres à des dimensions inférieures au micromètre. Afin de pouvoir fixer un microcristal sur une sonde de Wollaston nous avons développé un montage spécifique et un protocole.

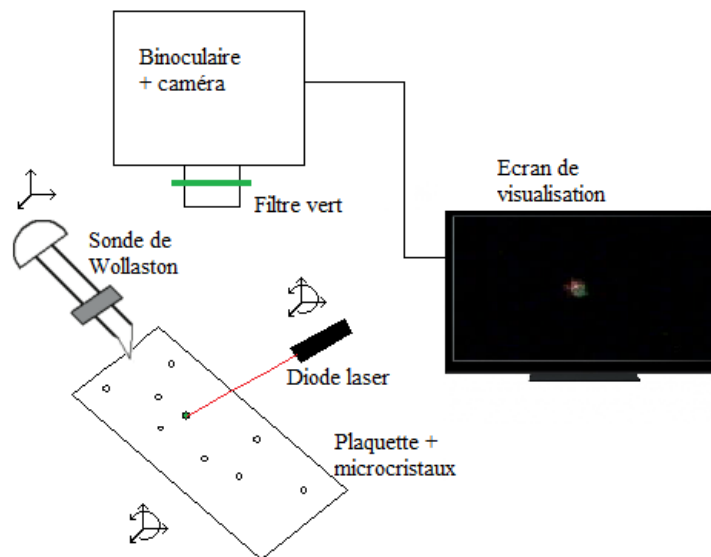


Figure 4.2 : Système de préparation des sondes hybrides.

Le dispositif permettant la mise en place d'un microcristal sur l'apex d'une sonde thermique, présenté dans la figure 4.2, se compose de deux parties :

- La première partie comprend le support de la sonde, le support des microcristaux et une diode laser. Le support de la sonde est monté sur un système de déplacement micro/nanométrique 3 axes, contrôlé par ordinateur. Le déplacement par pas de 400 nm minimum est assuré par des éléments piézoélectriques.

La plaque sur laquelle reposent les microcristaux est montée sur un goniomètre permettant l'inclinaison de celle-ci de -15° à $+15^{\circ}$. Ce goniomètre est lui-même monté sur un système de déplacement micrométrique mécanique 3 axes.

La diode laser, d'une puissance de 7 mW, focalisée par une lentille de 5 cm et de longueur d'onde 656 nm, est montée sur un support permettant un déplacement micrométrique mécanique sur trois axes et une inclinaison sur 360° .

- La deuxième partie permet l'observation de la sonde et des microcristaux. Il est composé d'une caméra (Exwave HAD Sony), reliée à un écran, montée sur un microscope binoculaire (Stemi SV 11 Zeiss). Un filtre passe-bas permet de filtrer, en partie, l'émission de la diode laser.

Ce dispositif permet, à l'aide du microscope, de cibler un unique microcristal, dont la forme et la taille est conforme à nos attentes, de l'exciter avec la diode laser afin de vérifier sa luminescence, et de le fixer précisément sur l'extrémité de la sonde thermique. Le protocole de fixation est décrit ci-dessous :

- Une fine pellicule de colle réticulable est déposée sur l'apex de la sonde thermique.
- Le microcristal cible est ensuite choisi en fonction de sa forme, de sa taille mais aussi de sa luminescence à l'aide du microscope et de la diode laser permettant son excitation.
- La sonde est approchée du microcristal cible afin qu'il se fixe sur la sonde.
- La sonde et son microcristal sont exposés à une lampe UV permettant de rigidifier la colle réticulable.

La colle utilisée, est la colle NOA 81. Cette colle a été choisie pour ses qualités d'adhésion entre métal et verre. Etant très fluide, la couche de colle sur la sonde est très mince ($<1\mu\text{m}$), ce qui permet de minimiser la résistance thermique afin de favoriser l'échange de chaleur entre le microcristal et la pointe de la sonde thermique. Cependant la faible viscosité et la faible quantité de colle sur la sonde rendent difficile la fixation de microcristaux d'un diamètre supérieur à $30\mu\text{m}$.

Une sonde de Wollaston sur laquelle nous avons fixé un microcristal d'un diamètre de $10\mu\text{m}$ est présentée dans la figure 4.3.

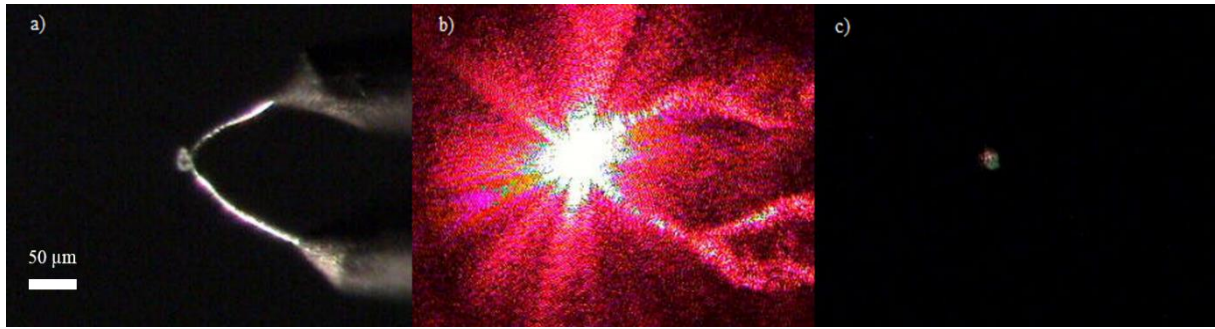


Figure 4.3 : Images obtenues par microscope optique d'une sonde thermique de Wollaston sur laquelle un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) d'un diamètre de 10 μm est collé. (a) Sans excitation laser. (b) Avec excitation laser non filtrée. (c) Avec excitation laser filtrée.

4.1.3 Dispositif expérimental de la mesure de l'échauffement d'un microcristal dopé Erbium

Le schéma du montage expérimental, permettant l'enregistrement des spectres de luminescence du microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) en fonction de la puissance dissipée par effet Joule par la sonde, est présenté sur la figure 4.4. Ce montage expérimental est composé de la même excitation et de la même détection que le montage présenté dans le chapitre 3 concernant l'enregistrement des spectres de luminescence d'un cristal massif en fonction de sa température. A la différence du montage du chapitre 3, l'échantillon est micrométrique et son échauffement est induit par la sonde thermique. La sonde est insérée dans un circuit électrique permettant son alimentation et nous mesurons le courant traversant dans le circuit et la tension directement aux bornes de la sonde.

La luminescence est induite par une diode laser d'une puissance de 4 mW dont la longueur d'onde est centrée à 655 nm. Le faisceau laser est focalisé sur le microcristal.

La luminescence est collectée par deux lentilles identiques, d'une distance focale de 12,5 cm placées dans les mêmes conditions que le montage pour le cristal massif. Le filtre passe-bas est placé entre ces deux lentilles. La luminescence filtrée est ensuite focalisée dans le spectromètre Maya2000Pro réglé à un temps d'intégration de 1s.

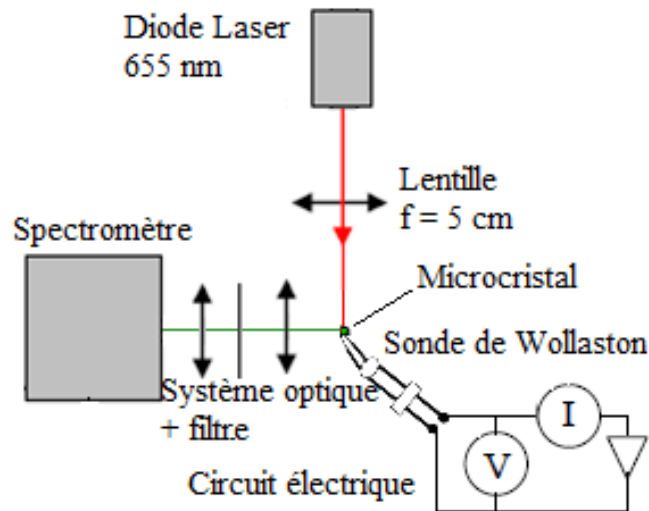


Figure 4.4 : Dispositif expérimental permettant l'enregistrement des spectres de luminescence d'un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) chauffé par une sonde de Wollaston.

La colle reliant la sonde et le microcristal peut se détériorer si la température excède 120°C . Afin d'éviter cette détérioration, nous avons choisi de ne jamais excéder une puissance de $P=U \times I$ de $4000\mu\text{W}$.

4.1.4 Présentation des capteurs Sonde de Wollaston/Microcristal

Pour les besoins de l'étude nous avons préparé quatre sondes hybrides. Ces sondes se distinguent par la taille du microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et par la résistance électrique de la sonde de Wollaston à température ambiante. Le tableau 4.1 présente les caractéristiques de ces sondes hybrides, soient le diamètre du microcristal et la résistance électrique de la sonde thermique.

Sonde hybride	Diamètre (μm)	R_{Tamb} (Ω)
A	5	2.10
B	10	2.63
C	20	2.69
D	30	2.53

Tableau 4.1 : Caractéristiques des échantillons sonde/microcristal

La résistance électrique des sondes thermiques a été mesurée avant le collage du microcristal. La différence de résistance entre ces sondes est relativement importantes notamment entre les sondes hybrides A et C. La raison de cette différence de R_{Tamb} est due au mode de fabrication

des sondes thermique. En effet, ces sondes sont fabriquées manuellement et ne sont, alors, pas reproductibles. Dans ces conditions, il ne nous semble pas pertinent de comparer les échauffements des microcristaux en fonction du courant mais plutôt en fonction de la puissance dissipée par la sonde thermique (approchée par le courant et la tension mesurée à ses bornes).

La figure 4.5 présente les spectres d'émission de fluorescence à température ambiante des quatre microcristaux A, B, C et D. Ces spectres ont été enregistrés avec le montage expérimental présenté dans la figure 4.4 à température ambiante et sans échauffement ($I = 0$ mA).

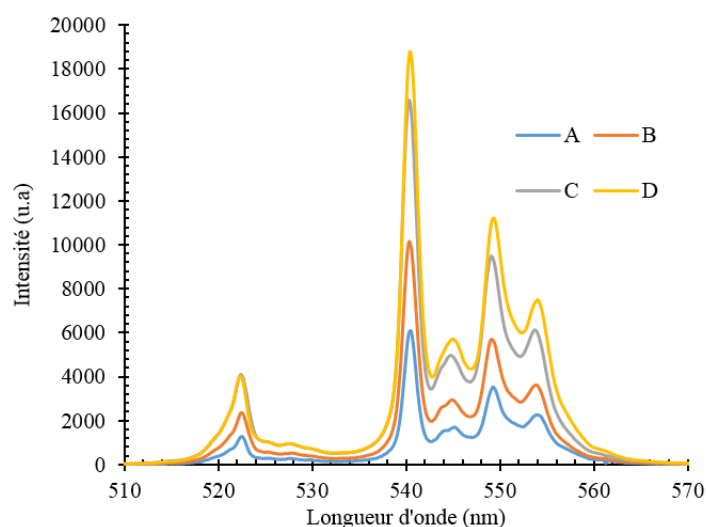


Figure 4.5 : Comparaison des spectres de luminescence des microcristaux A, B, C et D avec un courant $I = 0$ mA

La figure 4.5 révèle plusieurs informations importantes concernant les intensités de luminescence des quatre microcristaux :

- La première information est la superposition des raies 522 nm des microcristaux C (20 μm) et D (30 μm). Nous constatons qu'entre le microcristal de 30 μm et le microcristal de 20 μm , la hauteur des raies 522 nm des deux spectres sont très proches alors que ce n'est pas le cas aux autres longueurs d'onde. Ce phénomène peut s'expliquer par une réabsorption de la longueur d'onde 522 nm, phénomène que nous avons présenté dans le chapitre 3 pour des cristaux massifs. La figure 4.6 présente une série de comparaisons de spectres de microcristaux à température ambiante. Les spectres de cette figure ont été normalisés à 553 nm afin d'observer l'effet de la réabsorption. Afin d'augmenter la lisibilité, nous comparons individuellement les spectres des microcristaux B (10 μm), C (20 μm) et D (30 μm) au spectre du microcristal A (5

μm) (figures 4.6 (a), (b), et (c)). La figure 4.6 d) présente, quant à elle, la variation relative, par rapport à l'échantillon A, de la hauteur des raies de fluorescence aux longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm, en fonction de la taille du microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et du cristal massif (à 40 μm). A l'aide des figures 4.6 a et b, nous constatons que la réabsorption des longueurs d'onde 522 et 540 nm est négligeable pour les microcristaux B et C par rapport au microcristal A (5 μm). A l'inverse, la comparaison des spectres d'émission à température ambiante des microcristaux A et D montre une réabsorption significative des longueurs d'onde 522 et 540 nm, et une réabsorption négligeable à 549 nm. La figure 4.6 d) résume ces résultats :

- La réabsorption de la longueur d'onde 522 nm et 540 nm est négligeable pour des microcristaux de taille inférieure ou égale à 20 μm .
- La réabsorption de la longueur d'onde 549 nm, est quasi-négligeable pour des microcristaux ayant un diamètre inférieur ou égal à 30 μm .

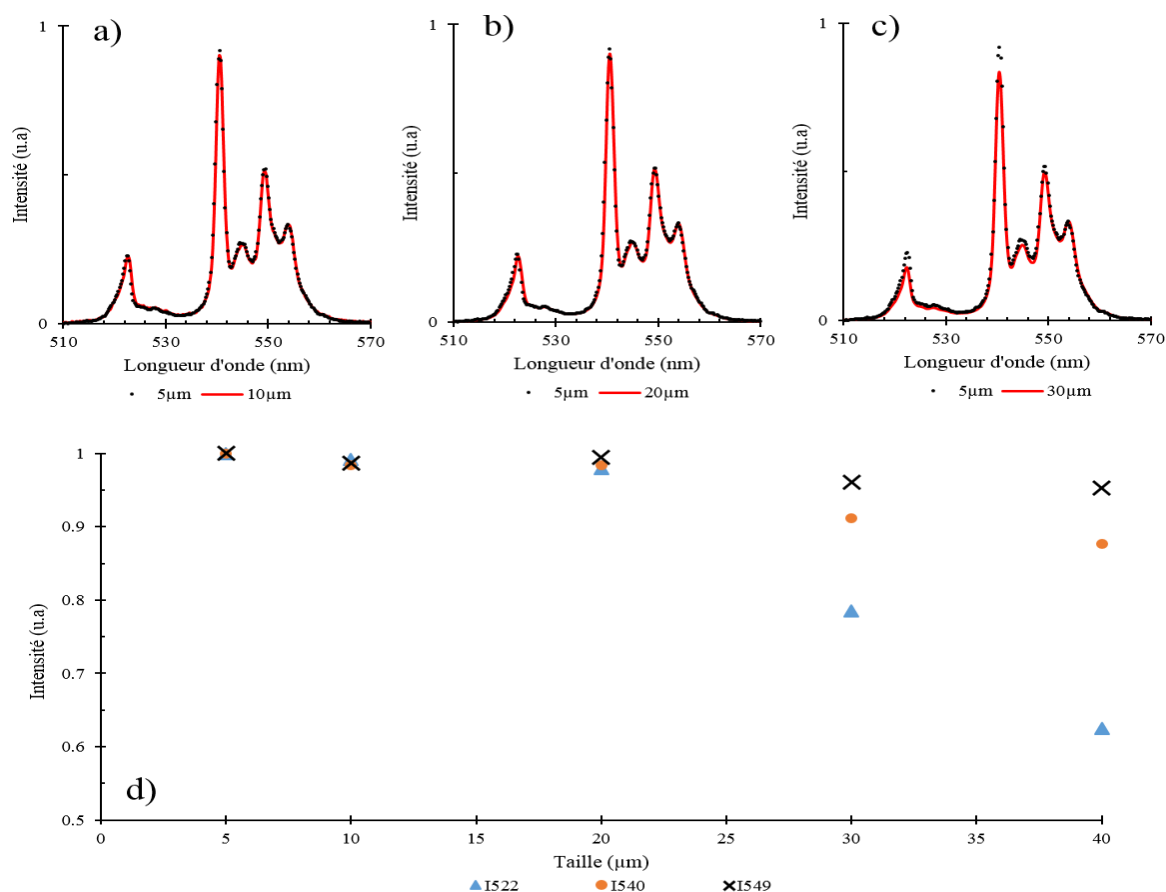


Figure 4.6 : Comparaison des spectres d'émission à température ambiante normalisés à 553 nm : a) des microcristaux A et B, b) des microcristaux A et C, c) des microcristaux A et D; d) Variation, par rapport au microcristal A, des intensités relatives des longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm, en fonction du diamètre des microcristaux et du cristal massif (40 μm).

- La seconde information, mise en lumière par la figure 4.5, concerne la luminescence totale des microcristaux. Le facteur de taille entre chaque microcristal devrait influencer sur la quantité de photons émis par ces microcristaux, or, puisque la concentration en ion Erbium est la même quel que soit le microcristal, la luminescence devrait être proportionnelle au volume du microcristal. Si nous approximons la forme des microcristaux comme celle d'une sphère, un microcristal ayant un diamètre de 10 μm aura un volume huit fois plus petit qu'un microcristal de 20 μm . Par exemple, si l'on considère les microcristaux A et B : $D_A = 5 \mu\text{m} \Rightarrow V_A = 524 \mu\text{m}^3$, $D_B = 10 \mu\text{m} \Rightarrow V_B = 4189 \mu\text{m}^3$. Cependant, si l'on observe la figure 4.5, la quantité de photons émis par le microcristal B est en moyenne deux fois plus importante que celle émis par le microcristal A. Nous présenterons, dans la suite de ce chapitre, des éléments de réponse permettant de justifier la forte luminescence des plus petits microcristaux.

4.2 Impact du faisceau gaussien de la diode laser sur la probabilité d'absorption et la variation de population du niveau $^4F_{9/2}$ en fonction de la taille des microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

4.2.1 Etude du faisceau de la diode laser et évaluation de la puissance laser à partir de la simulation d'un faisceau gaussien

Pour notre étude nous utilisons une diode laser de puissance totale $P_{DL} = 4 \text{ mW}$, centrée à 655 nm dont le faisceau est focalisé par une lentille convergente de focale $f = 5 \text{ cm}$. La longueur d'onde d'émission de cette diode est fixe et n'est pas centrée sur le minimum de transmission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) (figure 4.7 a). Cependant l'absorption du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) à 655 nm (25 %) et la puissance laser de la diode sont suffisants pour induire l'upconversion au sein des cristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et la puissance est suffisamment faible pour ne pas échauffer le cristal ⁶. La diode a l'avantage d'être compacte et facile d'emploi permettant une grande liberté dans les montages expérimentaux décrit dans ce travail de thèse.

Nous avons mesuré le profil de la diode laser focalisée par une lentille de focale $f = 5 \text{ cm}$ avec un profilomètre WinCamD de la société DataRay (figures 4.7 b et c) ainsi que la taille du spot laser. Le faisceau est gaussien et son diamètre à mi-hauteur est de 40 μm concentrant 80 % de la puissance totale, soit 3.2 mW, ce qui correspond à une densité optique moyenne de 255 W.cm^{-2} .

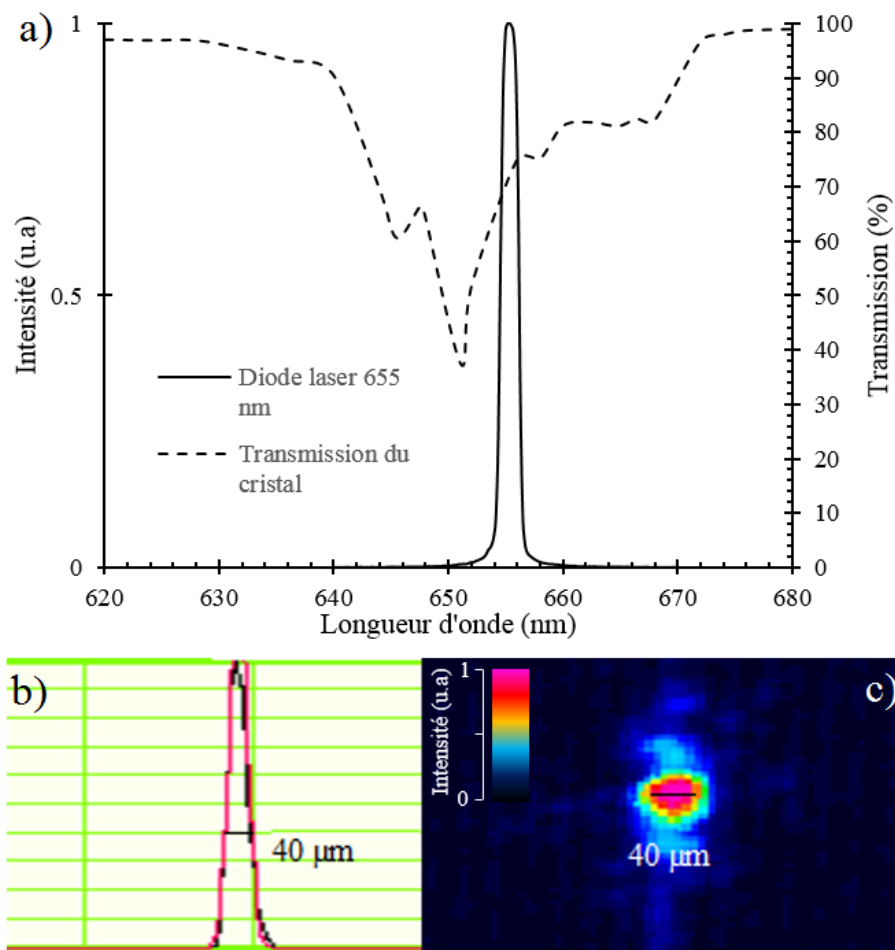


Figure 4.7 : (a) Comparaison de la transmission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde 620-680 nm, avec l'émission de la diode laser de 4 mW centrée à 655 nm. (b) Profil de la diode laser de 4 mW, centrée à 655 nm, et, (c) répartition énergétique du faisceau focalisé de la diode laser, mesurés au profilomètre WinCamD.

La nature gaussienne du faisceau de la diode n'est pas ou peu problématique pour des cristaux massifs si le faisceau est en bord de cristal mais cela le devient pour des microcristaux ayant une dimension inférieure au spot laser puisque la densité optique varie le long du profil gaussien. Si l'on considère que le centre d'un microcristal est éclairé par le centre du spot laser de profil gaussien, alors plus le microcristal est petit, plus la densité optique moyenne sur ce microcristal augmente car la surface apparente du microcristal diminue (figure 4.8).

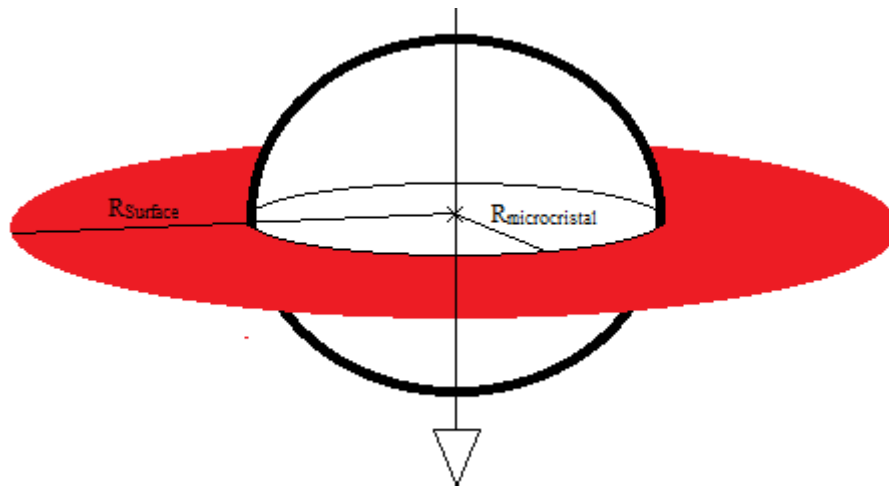


Figure 4.8 : Diminution de la surface apparente du microcristal par rapport à la surface du spot laser ($R_{Surface}$) avec la diminution du rayon du microcristal ($R_{microcristal}$).

Afin d'évaluer la densité optique moyenne en fonction de la taille du microcristal nous avons procédé à la simulation d'un faisceau gaussien. Nous pouvons estimer la densité optique en fonction de la surface apparente d'un microcristal à partir de la simulation d'une gaussienne centrée en 0 et de hauteur 1 (figure 4.9). Comme à mi-hauteur de la gaussienne, la puissance est de 80% de la puissance totale, nous avons calculé le pourcentage de la puissance totale pour des hauteurs différentes de la gaussienne. Pour cela nous utilisons la fonction de la gaussienne.

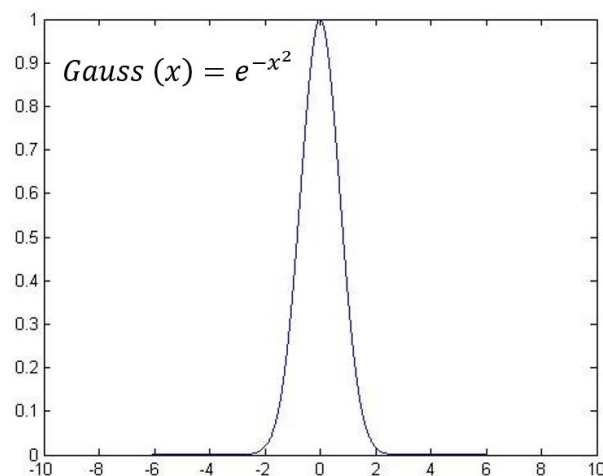


Figure 4.9 : Fonction gaussienne simulée sous MatLab

Pour estimer la proportion de la puissance dans un rayon infini de cette gaussienne nous procédons à l'intégration de Gauss(x) sur l'intervalle $[-10;10]$. Le résultat de cette intégration sert de valeur maximale définissant la puissance totale (100%) d'un laser ayant pour profil cette gaussienne. Cette puissance maximale est nommée $P_{100\%}$.

$$Gauss(x_a) = \frac{1}{2} = \exp(-x_a^2) \quad (4.2)$$

En considérant, x_a , le diamètre du spot laser, et Gauss (x_a), la hauteur de la gaussienne que nous fixons à 0.5 soit la mi-hauteur, nous pouvons en déduire la valeur de x_a (expression 4.3).

$$x_a = \sqrt{\ln(2)} \quad (4.3)$$

A partir de l'expression 4.3, nous pouvons estimer la puissance laser P_{xa} en intégrant l'expression Gauss (x) (expression 4.4).

$$\int_{-x_a}^{+x_a} Gauss(x) \cdot dx = P_{xa} \quad (4.4)$$

L'application de l'expression 4.4 pour $x_a = \sqrt{\ln(2)}$ permet d'obtenir $P_{mi-hauteur}$. Ainsi, si nous procédons au rapport $P_{mi-hauteur}/P_{100\%}$, la valeur est 76,1%. La corrélation entre la valeur expérimentale, soit 80% de la puissance à mi-hauteur du profil gaussien du faisceau laser focalisé mesurée avec le profilomètre, et le calcul effectué avec la gaussienne simulée $P_{mi-hauteur}$ correspondant, à 76.1% de $P_{100\%}$, est bonne. Sachant que $x_{mi-hauteur}$ correspond à un microcristal de rayon 20 μ m, nous pouvons procéder pour obtenir les proportions de puissance $Prop_x$, où $Prop_x$ est le ratio $P_x/P_{100\%}$ pour des microcristaux de rayon $x = 2.5, 5, 10$ et 15μ m. L'expression 4.5 nous permet d'évaluer la densité optique laser moyennée (DP_L) sur l'intervalle $[-x ; x]$ pour chaque taille de microcristal en considérant le faisceau gaussien.

$$DP_L = \frac{P_{DL} \cdot Prop_x}{S_x} = \frac{P_{DL} \cdot Prop_x}{\pi \cdot x^2} \quad (4.5)$$

P_{DL} est la puissance totale de la diode laser soit 4mW, x est le rayon du microcristal, $Prop_x$ est la proportion de puissance laser selon la fonction Gauss(x) sur l'intervalle $[-x : x]$ et S_x est la surface apparente du microcristal. Le tableau 4.2 présente les densités optiques moyennes pour chaque microcristal.

Diamètre (μm)	5	10	20	30	40 et/ou massif
Prop _x (10 ⁻²)	11,7	23,2	44,4	62,3	76,1
DP _L (W.cm ⁻²)	2384	1179	565	353	242

Tableau 4.2 : Proportion de la puissance laser totale et densité optique moyenne pour chaque taille de microcristal.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4.2, la densité optique moyenne entre un microcristal de 5 μm et un microcristal de 40 μm varie d'un facteur dix. La réalité est qu'un cristal massif excité par cette source, comme précisé au début de cette partie, aura une densité optique variant selon le profil gaussien de cette source. Les résultats proposés par ce calcul simple permettent, cependant, une appréciation de la variation de la densité optique dans le cadre de notre étude.

4.2.2 Détermination des probabilités d'absorption et des populations moyennes des ions Erbium excités au niveau ⁴F_{9/2} en fonction de la taille du microcristal

Cette partie vise à apporter un début de réponse au phénomène vu dans la partie précédente, à savoir, expliquer la forte luminescence des plus petits microcristaux alors que leurs volumes sont faibles. Pour expliquer cette forte luminescence nous nous sommes intéressés au processus d'excitation des ions erbium sur des niveaux plus énergétiques. En effet, la quantité de photons émis dépend directement de la population des ions erbium excités, entre autres niveaux, sur les niveaux ⁴S_{3/2} et ²H_{11/2}. Dans le chapitre 2, nous montrons différents mécanismes d'excitation, dans le cas de notre cristal, le Cd_{0.7}Sr_{0.3}F₂ (4% Er³⁺), le peuplement en ions Erbium excités sur les niveaux ⁴S_{3/2} et ²H_{11/2}, passe par le peuplement en ions Erbium excités sur le niveau ⁴F_{9/2} (figure 2.9). La source d'excitation que nous utilisons, la diode laser centrée à 655 nm, permet ce peuplement. Le peuplement en ions Erbium excités sur le niveau ⁴F_{9/2} est donc proportionnel à la probabilité d'absorption présenté par l'expression 4.6 ⁷.

$$W = \sigma \cdot \frac{D \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (4.6)$$

Où, σ est la section efficace (m² par ion), D la densité de puissance (W.m⁻²), h la constante de Planck (h = 6,63.10⁻³⁴ J.s), c la célérité de la lumière dans le vide (c = 3.10⁸ m.s⁻¹) et λ la longueur d'onde du photon (m). Cette expression nous donne donc la probabilité d'absorption

par ion Erbium et par seconde pour un volume donné. Nous proposons de modifier cette expression à l'aide de l'expression 4.7 donnant la section efficace à partir de, k le coefficient d'absorption (m^{-1}) déterminable expérimentalement et N le nombre d'ion par unité de volume ($\text{N}_{\text{ions}} \cdot \text{m}^{-3}$) ⁷:

$$\sigma = \frac{k}{N} \quad (4.7)$$

Comme la densité de puissance de la source laser reçue par le microcristal varie en fonction de sa taille, nous remplaçons la densité de puissance D de l'expression 4.6 par la densité optique moyenne DP_L ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$). Nous obtenons ainsi une nouvelle expression W_S de la probabilité d'absorption nous permettant d'accéder à la probabilité d'absorption moyenne des photons de longueur d'onde 655 nm pour chaque taille de microcristal.

$$W_S = \frac{k \cdot \lambda \cdot DP_L}{N \cdot h \cdot c} \quad (4.8)$$

Cependant pour déterminer cette probabilité, le coefficient d'absorption et le nombre d'ion erbium sont nécessaires.

Nous pouvons déterminer expérimentalement le coefficient d'absorption k, du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à la longueur d'onde 655 nm, à l'aide des mesures expérimentales présentées sur la figure 4.7 (a) et l'expression de Beer-Lambert (expression 4.10).

$$I = I_0 \times e^{-kx} \quad (4.9)$$

Où, I est l'intensité lumineuse mesurée, I_0 l'intensité lumineuse incidente, x est l'épaisseur du cristal traversée (m) et k le coefficient d'absorption linéique pour ce matériau à cette longueur d'onde (m^{-1}).

Les valeurs expérimentales et la valeur du coefficient d'absorption sont présentées dans le tableau 4.3. Les valeurs I_0 , I, et x, sont issues du spectre de transmission présenté dans le chapitre 2 figure 2.7 : la transmission à 655 nm est de 75 % et l'épaisseur du cristal massif est de 1.91 mm.

I_0	100
I	75
x (m)	$1,91.10^{-3}$
k (cm ⁻¹)	151

Tableau 4.3 : Valeurs expérimentales de la transmission à la longueur d'onde 655 nm du cristal massif de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}), l'épaisseur du cristal et le coefficient d'absorption de ce cristal à cette longueur d'onde.

Afin d'estimer le nombre d'ion Erbium par unité de volume dans la matrice cristalline $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4%), nous nous sommes référés aux travaux de Christophe LABBE⁸. Son travail se base sur l'absorption au sein de plusieurs matrices fluorées, notamment CaF_2 . Dans la matrice cristalline CaF_2 , les ions de Ca sont remplacés par des ions de Er, le taux de dopage x pour le cristal de CaF_2 ($x\%$ Er^{3+}) indique que $x\%$ des ions Ca sont remplacés par des ions Er. Pour le cas du $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ ce sont les ions Cd et Sr qui sont remplacés par les ions Er. Nous supposons que les ions Sr et Cd sont remplacés dans les mêmes proportions puisque les matrices cristallines sont semblables. Ainsi dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}), Cd et Sr sont remplacés par 4 % d'ions Er.

Le tableau 4.4 indique le nombre d'ions Er dans le CaF_2 en fonction du % de dopant⁸.

% de dopant Er^{3+}	Nombre d'ions Er^{3+} (cm ⁻³)
0,49	$1.2.10^{20}$
2,57	$6,31.10^{20}$
4,49	$11,03.10^{20}$
10,34	$25,41.10^{20}$

Tableau 4.4 : Nombre d'ions Erbium par unité de volume dans une matrice de CaF_2 en fonction du dopage⁸.

Nous avons reporté ces données sous forme d'un graphique afin d'avoir le nombre d'ions dopants en fonction d'un pourcentage de dopant quelconque (figure 4.10).

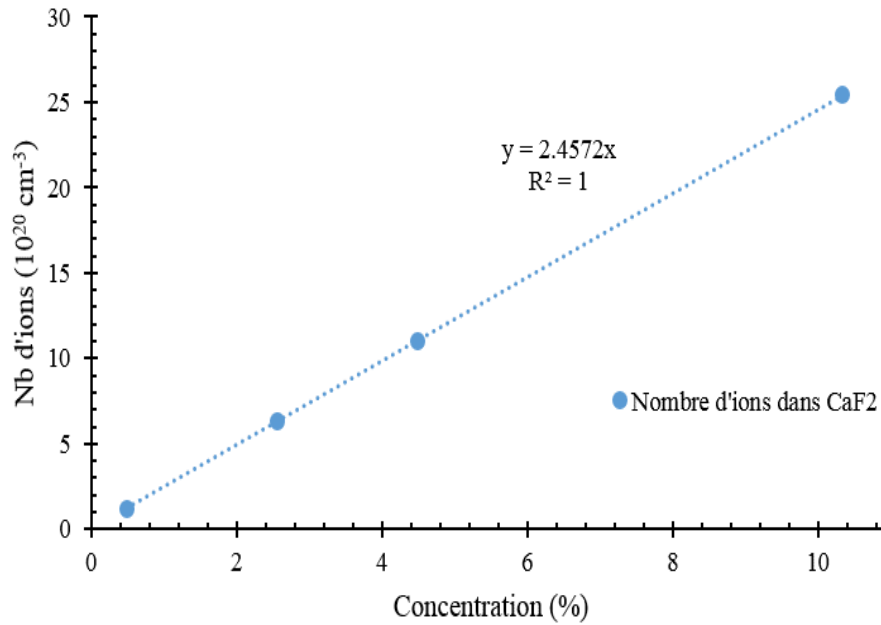


Figure 4.10 : Evolution du nombre d'ion par unité de volume dans une matrice cristalline CaF_2 dopée Erbium en fonction du pourcentage de dopant.

En supposant que le nombre de dopants dans les matrices CaF_2 soit proche de celui dans les matrices $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$, nous pouvons estimer que le nombre de dopants N , dans le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$, soit de $9,83 \cdot 10^{20}$ ions par centimètre cube pour un dopage de 4%. En considérant le coefficient d'absorption du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à la longueur d'onde 655 nm, $k = 1.51 \text{ cm}^{-1}$, la section efficace σ est donc estimée à $1,54 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$.

Nous avons pu estimer les différents éléments composant l'expression 4.8 de la probabilité d'absorption moyenne W_s en fonction de la densité optique moyenne pour chaque taille de microcristal. Nous avons appliqué l'expression 4.8 aux différentes tailles de microcristal et les résultats sont présentés dans la figure 4.11.

Il apparait que la probabilité d'absorption moyenne augmente significativement avec la diminution en taille des microcristaux. Nous pouvons nous interroger sur la signification de cette probabilité d'absorption. L'analyse dimensionnelle de l'expression 4.9 nous indique que la valeur W_s correspond au nombre de photons de longueur d'onde 655 nm absorbés par un ion erbium par seconde. Les résultats, présentés sur la figure 4.11, nous indiquent que, en moyenne, un ion erbium dans un microcristal de $5 \mu\text{m}$ de diamètre peut absorber 12,03 photons en une seconde. Cette valeur peut paraître élevée, cependant il faut prendre en compte le temps de vie du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ qui est bien inférieur à la seconde ⁸.

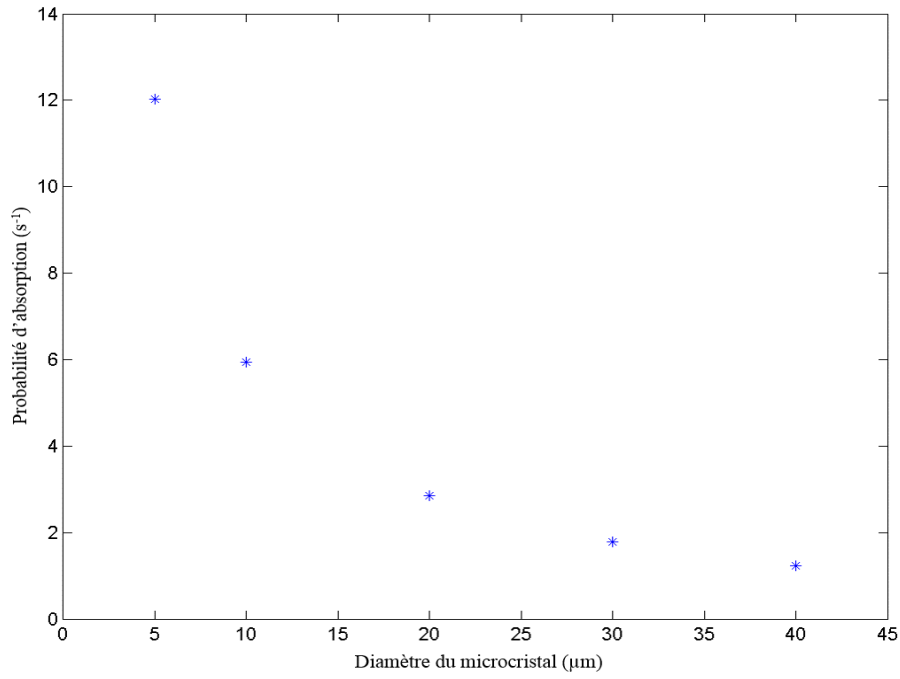


Figure 4.11 : Probabilité d'absorption moyenne W_s des photons de longueur d'onde 655 nm en fonction de la taille du microcristal

Afin d'évaluer la variation de population de ce niveau, la probabilité d'absorption est insuffisante, elle doit être complétée par le temps de vie du niveau $^4F_{9/2}$ de l'erbium dans le cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4%) et de la population des ions erbium par unité de volume (expression 4.10).

$$n_{^4F_{9/2}} = N \cdot \tau_{^4F_{9/2}} \cdot W_s = N \cdot \tau_{^4F_{9/2}} \cdot \frac{k \cdot \lambda \cdot DP_L}{N \cdot h \cdot c} = \tau_{^4F_{9/2}} \cdot \frac{k \cdot \lambda \cdot DP_L}{h \cdot c} \quad (4.10)$$

Avec, $n(^4F_{9/2})$ la population moyenne des ions erbium excités dans l'état $^4F_{9/2}$ en fonction de la taille du microcristal, N la population d'ion erbium par unité de volume et $\tau(^4F_{9/2})$ le temps de vie du niveau $^4F_{9/2}$ ($\tau = 149 \mu s$). La valeur du temps de vie du niveau $^4F_{9/2}$ est issue des travaux de Christophe LABBE, où il établit que le temps de vie du niveau $^4F_{9/2}$ dans CaF_2 (4,49% Er^{3+}) est de $149 \mu s$ ⁸. Comme pour la population des ions erbium par unité de volume, nous considérons que le temps de vie du niveau $^4F_{9/2}$ dans notre cristal d'étude est de $149 \mu s$ puisque les concentrations 4.49% et 4%, et, les paramètres de maille des matrices CaF_2 et $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$, sont proches.

La population moyenne des ions erbium en fonction de la taille du microcristal peut ainsi être calculée et les résultats sont présentés dans la figure 4.12.

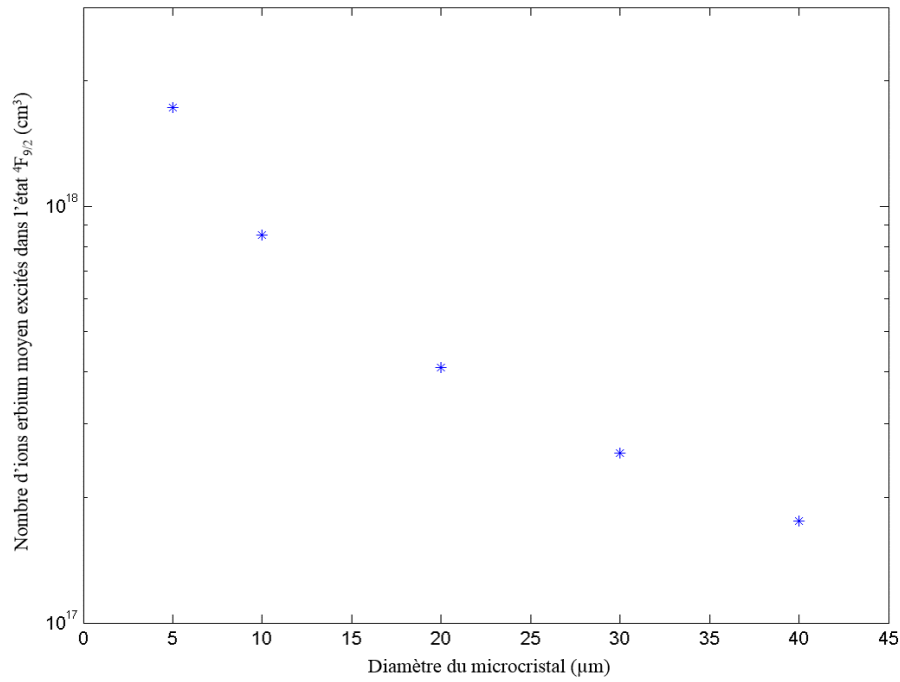


Figure 4.12 : Nombre d'ions erbium moyen excités dans l'état $^4F_{9/2}$ par unité de volume sous l'effet de l'excitation laser en fonction de la taille du microcristal.

Nous constatons que la population moyenne des ions erbium excités par unité de volume augmente significativement due au faisceau gaussien de la diode laser et de la réduction de la surface apparente des microcristaux. Les populations moyennes des ions erbium excités sur le niveau $^4F_{9/2}$ sont :

- $1,73 \cdot 10^{18}$ ions par cm^3 pour un microcristal de $5\mu\text{m}$
- $8,54 \cdot 10^{17}$ ions par cm^3 pour un microcristal de $10\mu\text{m}$
- $4,09 \cdot 10^{17}$ ions par cm^3 pour un microcristal de $20\mu\text{m}$
- $2,55 \cdot 10^{17}$ ions par cm^3 pour un microcristal de $30\mu\text{m}$
- $1,75 \cdot 10^{17}$ ions par cm^3 pour un microcristal de $40\mu\text{m}$.

Le peuplement en ions excités sur le niveau $^4F_{9/2}$ n'est que la première étape dans le processus d'up-conversion dans le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) avec une excitation de 655 nm. En prolongeant le raisonnement aux peuplements des niveaux $^2S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$, il serait possible d'estimer la quantité de photons émis pour chaque taille de microcristal. Cette approche sur la variation de population des ions excités sur les niveaux supérieurs en fonction de la densité optique laser moyenne variant selon le profil gaussien de la diode, permet, en partie, d'expliquer la forte luminescence des plus petits microcristaux.

4.3 Etude de l'échauffement de microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Nous présentons dans cette partie l'échauffement de microcristaux individuellement collés sur des sondes de Wollaston. Pour cette étude, nous avons utilisé le montage expérimental présenté sur la figure 4.4. Un courant électrique parcourt la sonde ce qui, par effet joule, chauffe le filament de Pt/Rh. Le microcristal fixé sur le filament de Pt/Rh s'échauffe alors selon la puissance dissipée par la sonde. Afin d'étudier le comportement thermique d'un microcristal en fonction de sa taille, nous avons enregistré les spectres de luminescence du microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) en fonction de la puissance dissipée par la sonde. Quatre sondes hybrides ayant des tailles de microcristaux de 5, 10, 20 et 30 μm , ont été préparées en vue de cette étude (tableau 4.1). Nous avons déterminé l'échauffement de ces microcristaux par la technique RIF en appliquant et comparant les trois méthodes de détermination des intensités de luminescence (MI, MHR et MRD) aux spectres de luminescence pour chacun d'entre eux.

4.3.1 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium par l'intégration du spectre d'émission (MI)

Les échauffements ΔT_{Int} des microcristaux A (5 μm), B (10 μm), C (20 μm) et D (30 μm) sont calculés par la technique RIF, dont les intensités de luminescence, provenant des niveaux thermalisés, sont obtenus par l'intégration du spectre d'émission (MI). Nous utilisons l'expression 2.18 du chapitre 2 pour calculer l'échauffement ΔT_{Int} . Pour procéder au calcul, nous avons mesuré les intensités des spectres d'émission à température ambiante de ces microcristaux (figure 4.5) afin de calculer la constante expérimental C_{Int} à partir de l'expression 2.14 du chapitre 2 pour chacun des microcristaux. Le gap énergétique, ΔE_{Int} , utilisé pour ce calcul est celui déterminé dans le chapitre 3, $\Delta E_{\text{Int}} = 711 \text{ cm}^{-1}$. $\text{Ln}(C_{\text{Int}})$ vaut :

- 1.66 pour le microcristal A
- 1.84 pour le microcristal B
- 1.88 pour le microcristal C
- 1.80 pour le microcristal D

Les résultats des échauffements sont présentés dans la figure 4.13.

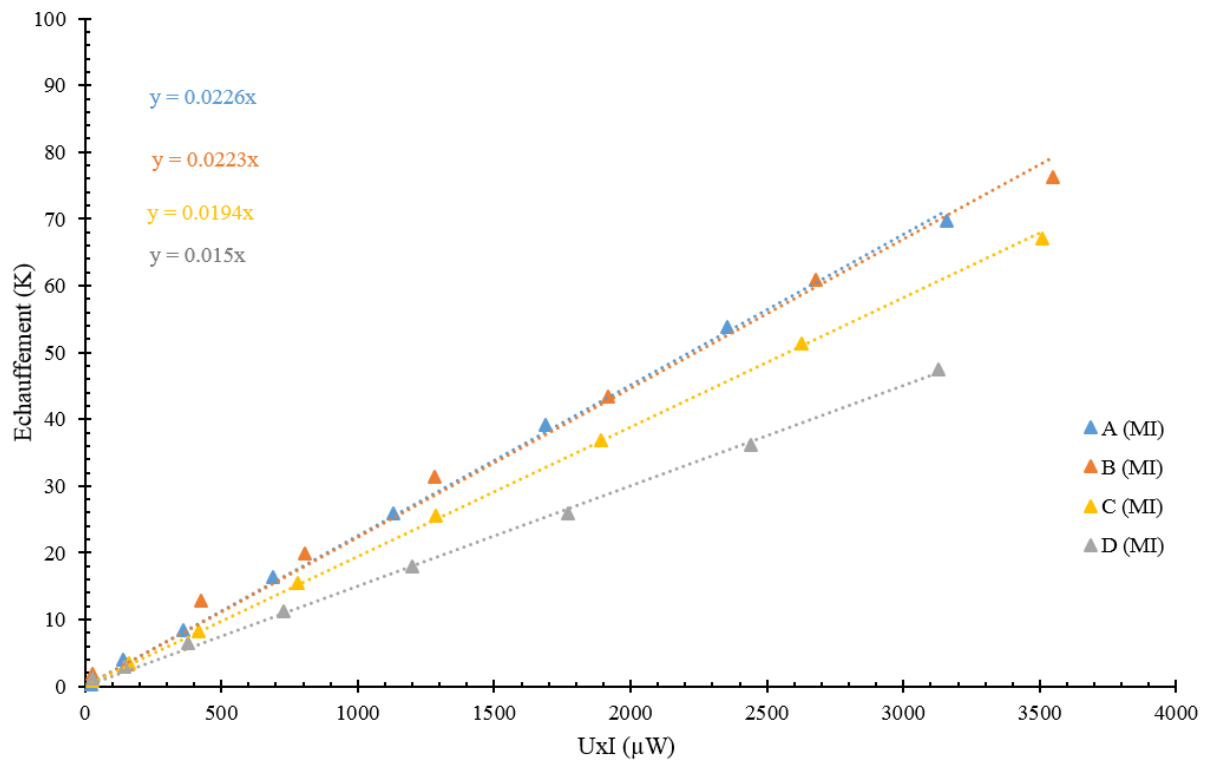


Figure 4.13 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculée par la technique RIF, dont les intensités ont été déterminées par la méthode MI.

Nous pouvons observer trois phénomènes :

- Le premier est que les échauffements sont, comme attendu, linéaires avec la puissance dissipée par la sonde quel que soit l'échantillon (effet Joule).
- Le second est l'accroissement de l'échauffement, en fonction de la puissance dissipée par la sonde porteuse, avec la réduction en taille du microcristal collé sur la sonde.
- Le dernier phénomène est que les échauffements pour les deux plus petits microcristaux sont semblables.

Les deux derniers phénomènes tendent à montrer une thermalisation plus importante du microcristal lorsque sa taille approche celle du diamètre du filament de Pt/Rh de la sonde.

4.3.2 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium par la mesure de l'intensité des pics du spectre d'émission (MHR)

Les échauffements ΔT et $\Delta T'$ des microcristaux A (5μm), B (10μm), C (20μm) et D (30μm) ont été déterminés en appliquant la technique RIF en appliquant l'expression 2.18 du chapitre

2 et en utilisant le ratio I_{522}/I_{549} pour ΔT et le ratio I_{522}/I_{540} pour $\Delta T'$. Les intensités de luminescence des raies 522, 540 et 549 nm, ont été déterminées par la mesure de la hauteur des raies (MHR). Pour procéder au calcul des échauffements ΔT et $\Delta T'$ des microcristaux, nous avons déterminé les intensités des spectres d'émission à température ambiante de ces microcristaux (figure 4.5), avec la méthode MHR, afin de calculer les constantes expérimentales C et C' . Nous avons utilisé les gaps énergétiques déterminés par la spectroscopie pour le calcul, $\Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$ (Annexe 2). $\ln(C)$ vaut :

- 2.68 pour le microcristal A
- 2.83 pour le microcristal B
- 2.86 pour le microcristal C
- 2.78 pour le microcristal D

Et $\ln(C')$ vaut :

- 1.54 pour le microcristal A
- 1.66 pour le microcristal B
- 1.71 pour le microcristal C
- 1.66 pour le microcristal D

Les résultats des échauffements, sont présentés dans la figure 4.14 pour ΔT et dans la figure 4.15 pour $\Delta T'$.

A l'instar des échauffements ΔT_{Int} , les variations ΔT et $\Delta T'$ nous constatons un échauffement plus important lorsque la taille du microcristal diminue et les échauffements ΔT et $\Delta T'$ du microcristal A (5 μm) sont proches de ceux du microcristal B (10 μm). Que ce soit par l'intégration de la luminescence ou par la mesure de la hauteur des raies, la température moyenne calculée pour les microcristaux ayant une dimension proche du diamètre du filament de Pt/Rh sont proches, indiquant une thermalisation plus importante pour les microcristaux A et B.

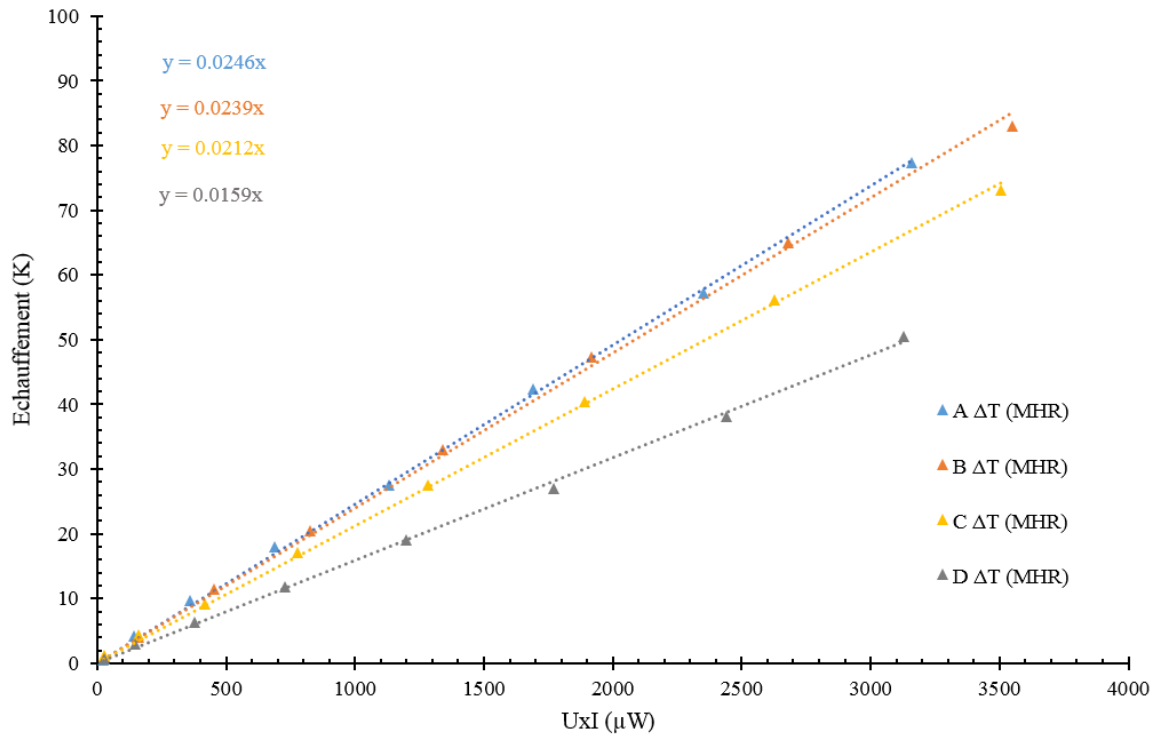


Figure 4.14 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde dont les intensités des raies 522 et 549 nm ont été calculées par la méthode MHR.

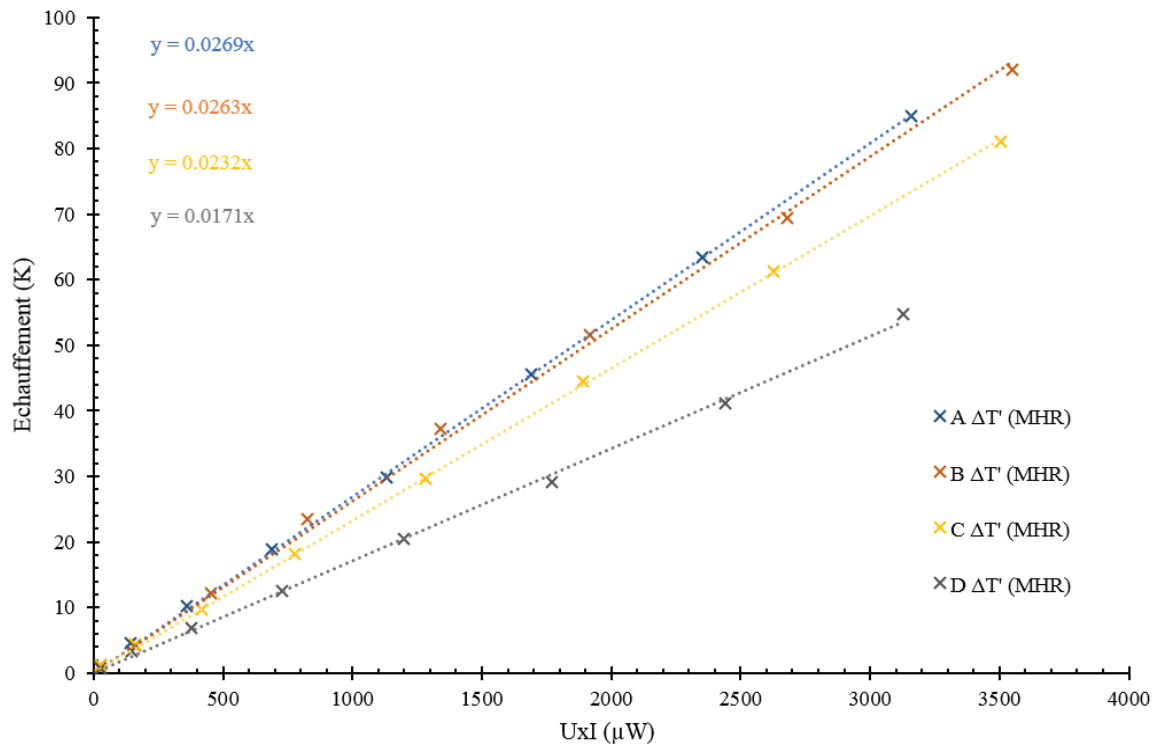


Figure 4.15 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde dont les intensités des raies 522 et 540 nm ont été calculées par la méthode MHR.

La méthode MHR permet le calcul de deux températures, T et T' . Nous avons représenté sur la figure 4.16 l'écart entre les échauffements ΔT et $\Delta T'$. On constate une différence entre ΔT et $\Delta T'$ s'accroissant avec l'augmentation de la puissance dissipée mais aussi avec la réduction en taille des microcristaux.

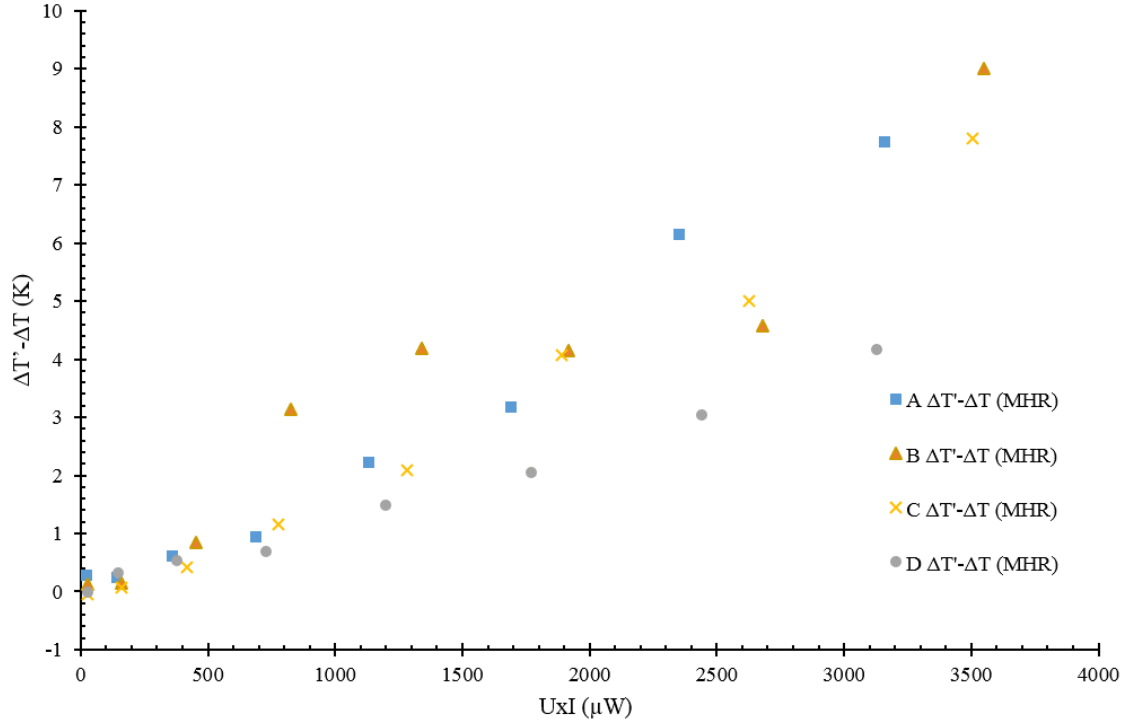


Figure 4.16 : Ecart entre les échauffements calculés par la technique RIF à partir des ratios 522/549 (MHR) et 522/540 (MHR), en fonction de la puissance dissipée par la sonde, pour les microcristaux A, B, C et D.

D'après les résultats présentés dans la figure 4.16, la différence $\Delta T' - \Delta T$ est toujours positive et augmente avec la puissance dissipée par la sonde. La taille du microcristal semble avoir un effet amplificateur, tel que plus la taille du microcristal est petite, plus l'écart $\Delta T' - \Delta T$ est grand. La différence étant bien supérieure à 1 K, elle ne peut être due à l'incertitude (partie 4.3.5).

4.3.3 Détermination de l'échauffement des microcristaux dopés Erbium à partir de la déconvolution partielle du spectre d'émission (MRD)

Les échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$ des microcristaux A, B, C et D, pour différentes valeurs dissipées par la sonde, ont été déterminés en appliquant la technique RIF en appliquant l'expression 2.18 du chapitre 2 et en utilisant le ratio I_{522}/I_{549} pour ΔT_{Dec} et le ratio I_{522}/I_{540} pour

$\Delta T'_{Dec}$. Les intensités de luminescence des raies 522, 540 et 549 nm, ont été déterminées la méthode MRD. Pour procéder au calcul des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$ des microcristaux, nous avons déterminé les intensités des spectres d'émission à température ambiante de ces microcristaux (figure 4.5), avec la méthode MRD, afin de calculer les constantes expérimentales C_{Dec} et C'_{Dec} . Nous avons utilisé les gaps énergétiques déterminés par la spectroscopie pour le calcul, $\Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$ (Annexe 2). $\ln(C)$ vaut :

- 2.40 pour le microcristal A
- 2.69 pour le microcristal B
- 2.67 pour le microcristal C
- 2.59 pour le microcristal D

Et $\ln(C')$ vaut :

- 1.54 pour le microcristal A
- 1.74 pour le microcristal B
- 1.71 pour le microcristal C
- 1.68 pour le microcristal D

Les résultats des échauffements, en utilisant la méthode MRD pour déterminer les intensité de luminescence, des microcristaux de 5, 10, 20 et 30 micromètres sont présentés dans la figure 4.17 pour ΔT_{Dec} et dans la figure 4.18 pour $\Delta T'_{Dec}$.

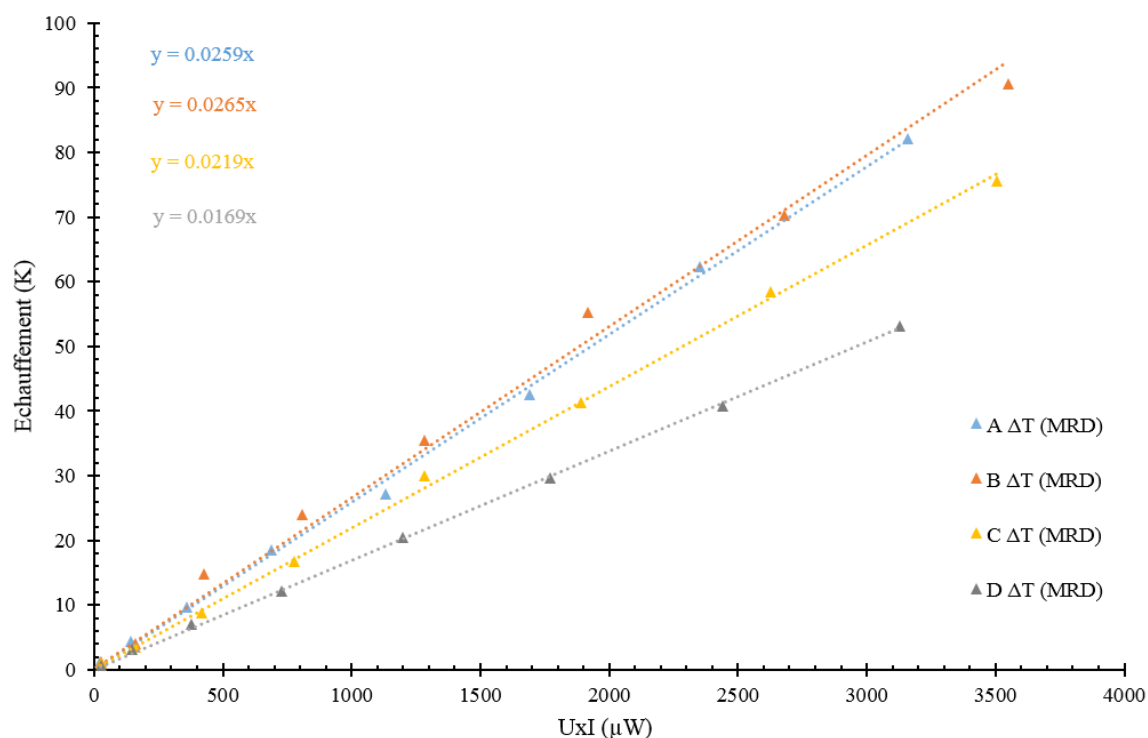


Figure 4.17 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculée par la technique RIF, dont les intensités des raies 522 et 549 nm ont été calculées par la méthode MRD.

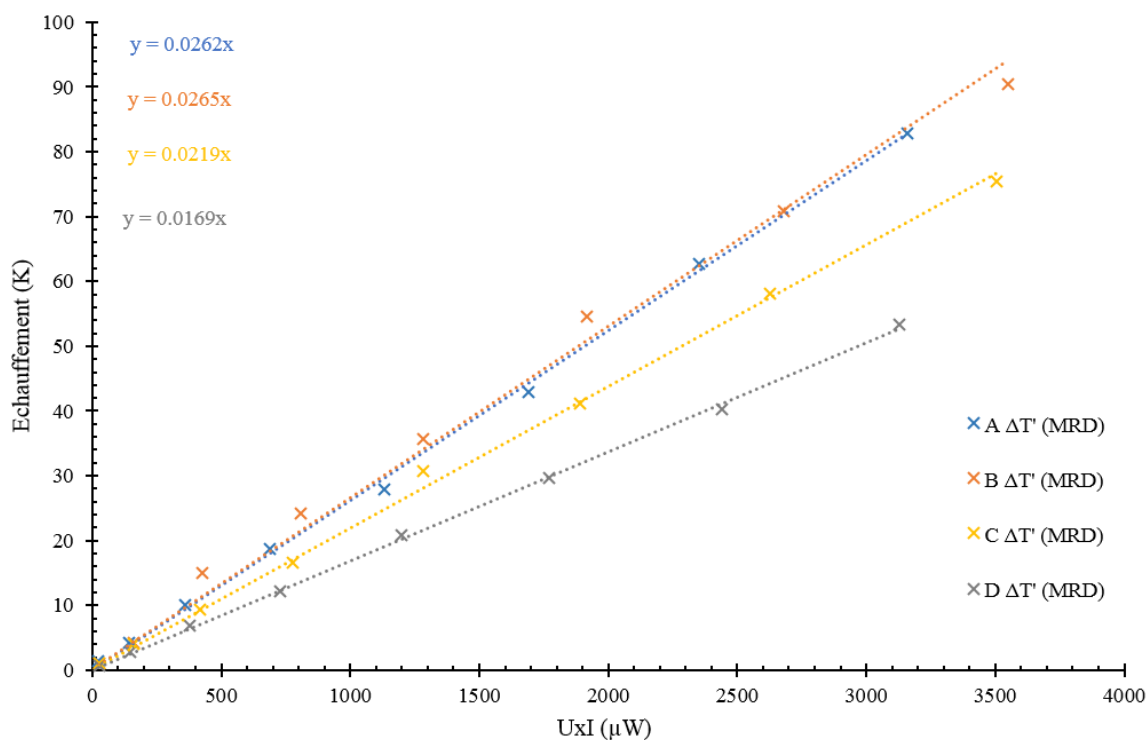


Figure 4.18 : Echauffement des microcristaux A, B, C et D en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculée par la technique RIF, dont les intensités des raies 522 et 540 nm ont été calculées par la méthode MRD.

Les échauffements, ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, en fonction de la puissance dissipée et pour chacun des microcristaux, présentent les mêmes tendances que les échauffements calculés avec les méthodes MI et MHR :

- L'échauffement est linéaire avec la puissance dissipée par la sonde.
- L'échauffement est plus important avec la réduction en taille.

A la différence du calcul avec la méthode MHR, la méthode MRD, qui permet aussi le calcul de deux échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, la différence entre $\Delta T'_{Dec}$ et ΔT_{Dec} n'augmente pas avec la puissance dissipée par la sonde et ce quel que soit la taille du microcristal (Figure 4.19).

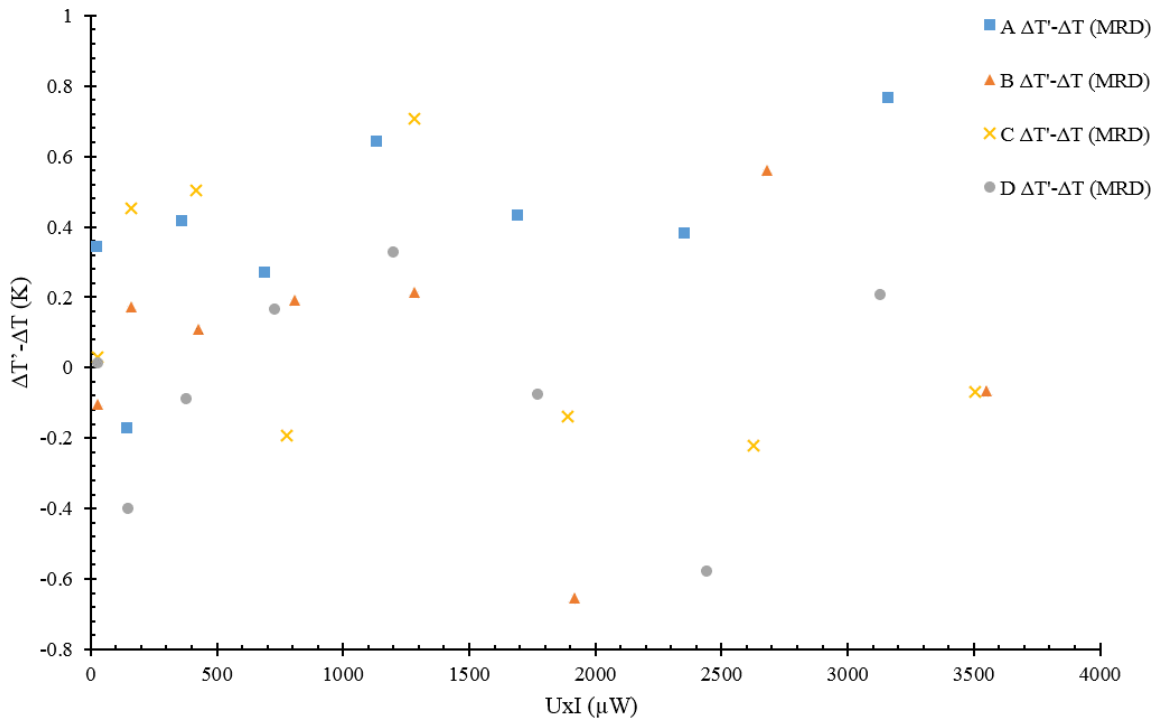


Figure 4.19 : Ecart entre les échauffements calculés par la technique RIF à partir des ratios 522/549 (MRD) et 522/540 (MRD), en fonction de la puissance dissipée par la sonde, pour les microcristaux A, B, C et D.

La variation de l'écart $\Delta T'_{Dec} - \Delta T_{Dec}$ en fonction de la puissance dissipée par la sonde oscille autour de zéro, comprise entre -0.8 et 0.8 K sonde (quel que soit l'échantillon). L'écart $\Delta T'_{Dec} - \Delta T_{Dec}$ reste inférieur aux incertitudes présentées dans la partie 4.3.5.

4.3.4 Comparaison des méthodes pour le calcul des échauffements des microcristaux

Nous présentons dans les figures suivantes, les échauffements calculés par la technique RIF, dont les intensités ont été mesurées par les trois méthodes MI, MHR et MRD, pour chacun des microcristaux A, B, C et D, respectivement dans les figures 4.20, 4.21, 4.22 et 4.23. Ces figures nous permettent de comparer une à une les méthodes de mesures des intensités.

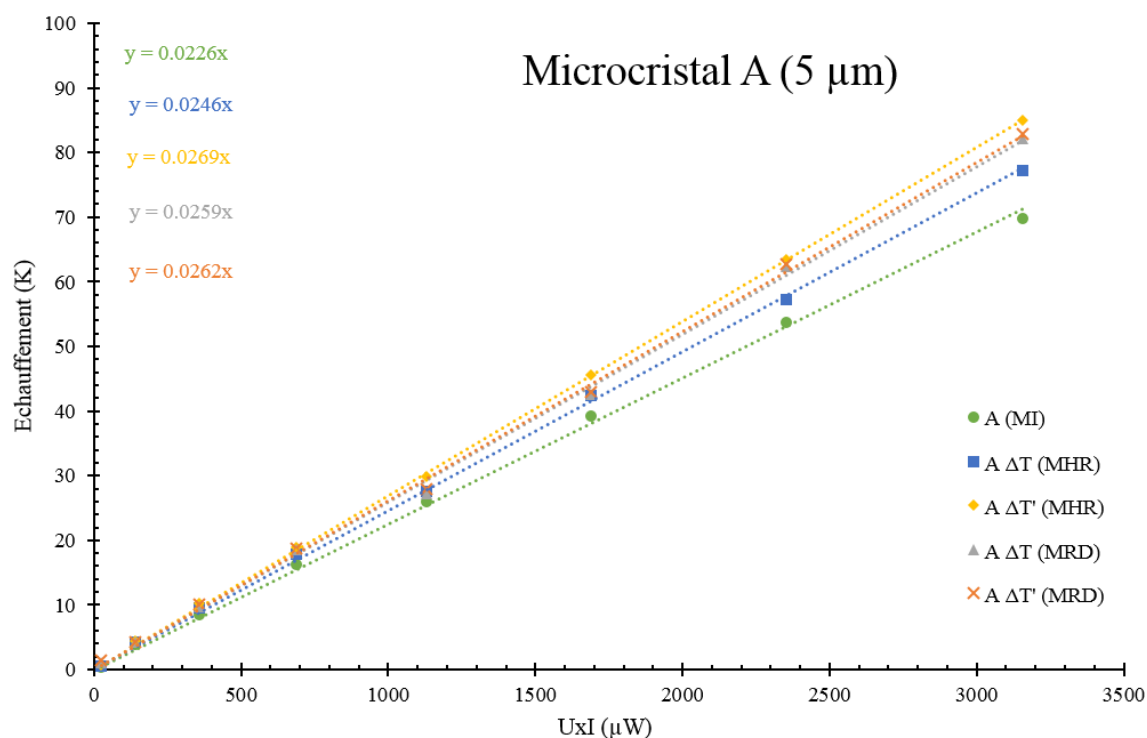


Figure 4.20 : Comparaison des échauffements du microcristal A, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.

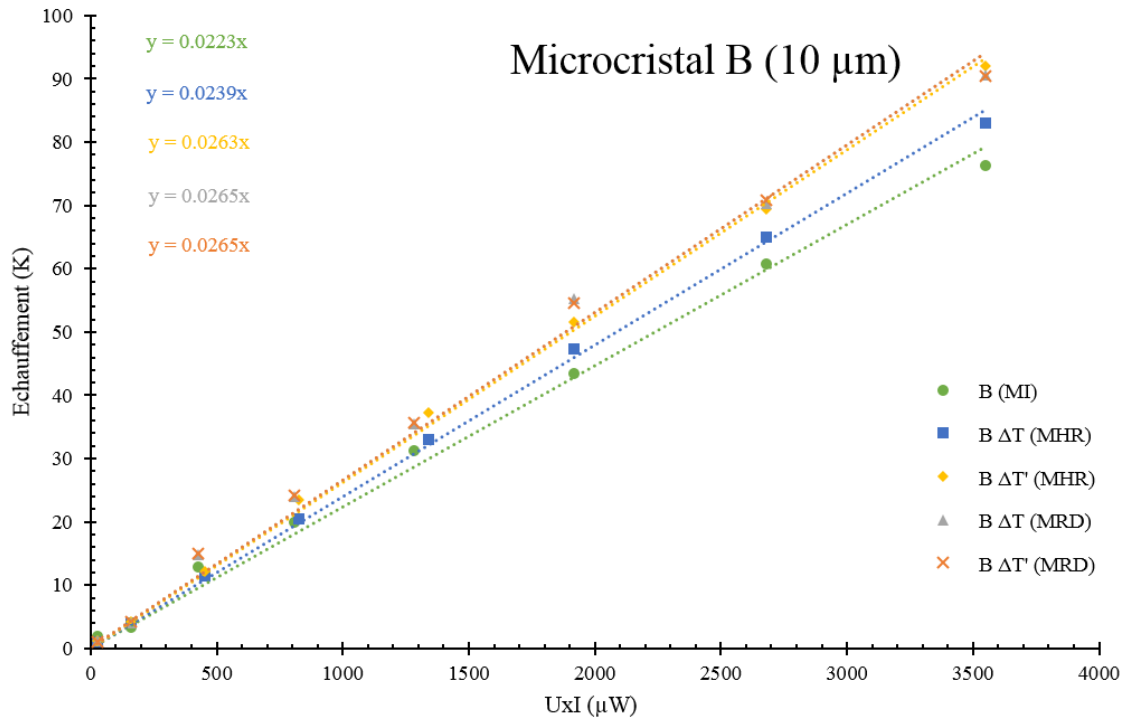


Figure 4.21 : Comparaison des échauffements du microcristal B, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.

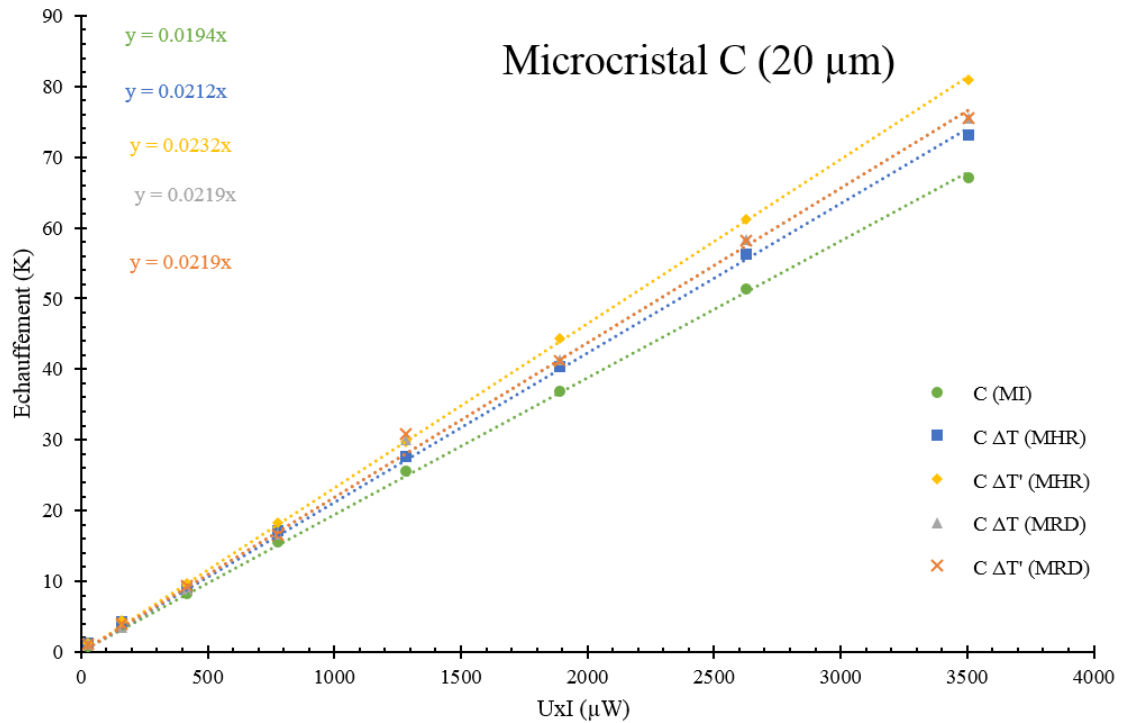


Figure 4.22 : Comparaison des échauffements du microcristal C, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.

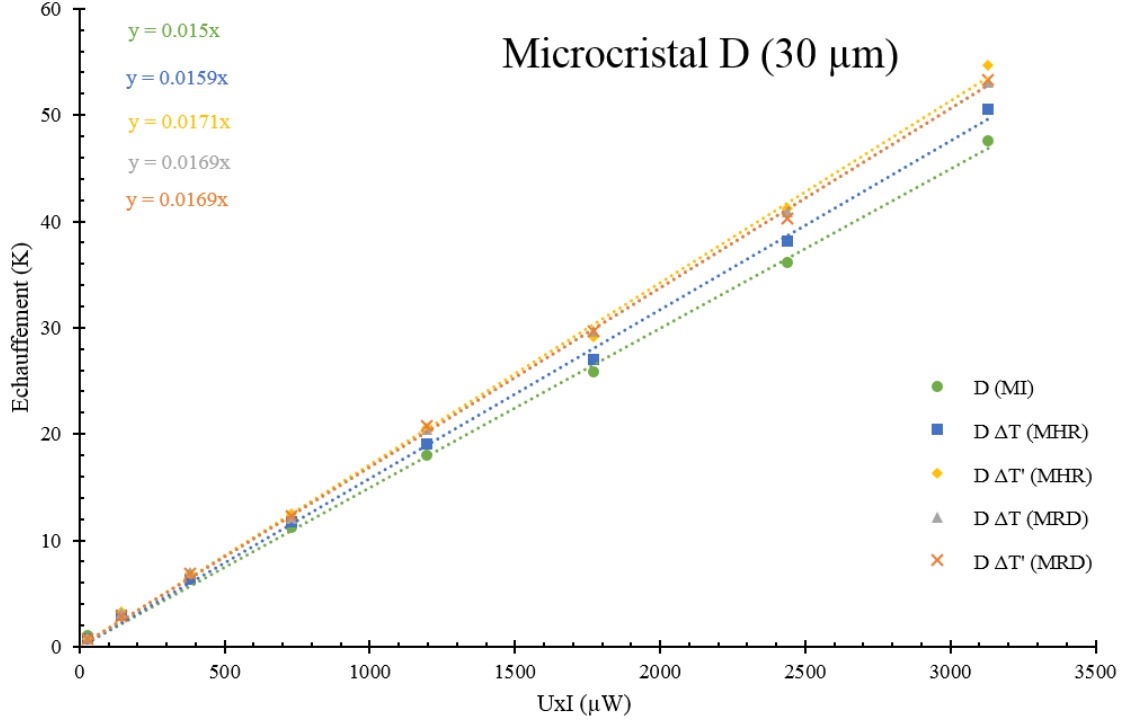


Figure 4.23 : Comparaison des échauffements du microcristal D, en fonction de la puissance dissipée par la sonde, calculés par la technique RIF dont les intensités des raies 522, 540 et 549 nm ont été mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD.

Nous constatons pour chaque microcristal, que les méthodes de mesure des intensités produisent les mêmes effets. Nous pouvons constater que la différence entre les échauffements, calculés à partir des intensités mesurées par les méthodes MI, MHR et MRD, est nulle pour des échauffements inférieurs à 10 K. La méthode MI aboutit à un échauffement calculé plus faible quel que soit le microcristal. Les échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, calculés à partir des intensités mesurées par la méthode MRD, sont compris entre les échauffements ΔT et $\Delta T'$, calculés à partir des intensités mesurées par la méthode MHR.

Dans les cas des microcristaux B et D, les échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$ sont confondus avec l'échauffement $\Delta T'$. La proximité entre $\Delta T'$, ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$ est en accord avec le principe de la mesure des intensités par l'adaptation d'un profil gaussien pour chaque raie. En effet, adapter un profil gaussien pour estimer l'intensité d'une raie de luminescence permet de s'abstenir des intensités parasites des raies voisines ayant des comportements thermiques différents (Chapitre 2). $\Delta T'$ est issu du couple de raies 522 et 540 nm qui sont les raies dont l'intensité est la moins perturbée par l'intensité des raies voisines, ce qui justifie la proximité entre $\Delta T'$, ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$.

Nous pouvons considérée, à la suite de cette étude, que la méthode de détermination des intensités la plus fiable est la méthode MRD car elle permet de calculer des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, avec un écart maximal entre les deux échauffements inférieur à 1K, par deux ratios de deux couples de raies I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} . L'utilisation de l'échauffement $\Delta T'$, calculé par le ratio I_{522}/I_{540} dont les intensités ont été déterminées avec la méthode MHR, est quant à lui tout aussi intéressant puisque son échauffement est très proche des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$.

4.3.5 Incertitudes sur les échauffements des microcristaux calculés par la technique RIF

Dans le chapitre 2 nous avons présenté comment calculer les incertitudes sur l'échauffement $\Delta T = T - T_{amb}$, calculé via la technique RIF, à partir de l'expression générale de l'incertitude ⁹ (2.17). Nous allons dans un premier temps rappeler les formules permettant d'accéder aux incertitudes et les paramètres les composant. Puis, dans un second temps, nous appliquerons l'expression de l'incertitude $\delta \Delta T$ aux échauffements, ΔT , $\Delta T'$, ΔT_{Int} , ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, calculés précédemment pour chaque taille de microcristal.

L'incertitude sur l'échauffement $\delta \Delta T$ a pour expression (2.19) :

$$\delta \Delta T = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{k \cdot \ln\left(\frac{I_2 \cdot C}{I_1}\right)}\right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\delta I_2}{I_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_1}{I_1}\right)^2\right) + \delta T_{amb}^2} \quad (2.19)$$

- Selon la méthode MI, I_1 est I_H et I_2 est I_S .
- Selon la méthode MHR et MRD, si l'on considère le ratio I_{522}/I_{549} , I_1 est I_{522} , et I_2 est I_{549} . Si l'on considère le ratio I_{522}/I_{540} , alors I_2 est I_{540} .
- δT_{amb} équivaut à ± 0.1 K, l'erreur de lecture du thermomètre de la salle.
- δI_1 , δI_2 sont les incertitudes liées à la mesure de l'intensité des raies.

Les incertitudes δI sont calculées selon :

- Dans le cas de la méthode MHR à partir de l'écart moyen des valeurs du fond continu.

- Dans le cas de la méthode MRD, elles sont fournies par le logiciel OriginPro et sont directement fonction du rapport A_{PG}/A_{exp} (A_{PG} est l'aire totale des profils gaussiens et A_{exp} est l'aire sous le spectre expérimentale).
- Dans le cas de la méthode MI, l'incertitude sur les intensités I_H (zone intégré sur le spectre de 500-532 nm) et I_S (zone intégré sur le spectre de 532-580 nm) est déterminé à partir de l'écart moyen des valeurs du fond continu et de la taille du pixel du capteur du spectromètre (entre 0.22 et 0.24 nm).

Enfin, C est à déterminer à partir de l'expression 2.14 et son incertitude δC a pour expression (2.20) :

$$\delta C = e^{\frac{\Delta E}{kT_{amb}}} \sqrt{\left(\frac{1}{I_{2amb}} \cdot \delta I_{1amb}\right)^2 + \left(\frac{I_{1amb}}{I_{2amb}^2} \cdot \delta I_{2amb}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{k \cdot T_{amb}^2} \cdot \frac{I_{1amb}}{I_{2amb}} \cdot \delta T_{amb}\right)^2} \quad (2.20)$$

L'expression de l'incertitude a été appliquée aux différents échauffements pour toutes les tailles de microcristaux. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4.5 (5 μ m), 4.6 (10 μ m) ; 4.7 (20 μ m) et 4.8 (30 μ m):

Indépendamment de la taille du microcristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4 % Er^{3+}), du ratio utilisé et de la méthode de détermination des intensités utilisée, nous constatons que les incertitudes sur les échauffements augmentent avec l'augmentation de la température. Nous constatons aussi que les incertitudes augmentent avec la diminution en taille du microcristal quel que soit le ratio utilisé et la méthode de détermination des intensités. La raison est la diminution des intensités de fluorescence avec la diminution en taille et la diminution des intensités de fluorescence due à l'augmentation de la température.

Enfin, nous constatons que l'incertitude est plus ou moins élevée selon la méthode de détermination des intensités : $\delta\Delta T_{Int} > \delta\Delta T_{Dec}$ et $\delta\Delta T'_{Dec} > \delta\Delta T$ et $\delta\Delta T'$.

Microcristal de diamètre 5 μm , méthode MHR				
P (μW)	ΔT	$\Delta T'$	$\delta\Delta T$	$\delta\Delta T'$
23.8	0.52	0.8	0.5	0.6
140.6	4.3	4.5	0.5	0.6
359.4	9.6	10.2	0.6	0.6
689.2	17.9	18.9	0.6	0.7
1130.2	27.6	29.8	0.6	0.7
1690.2	42.4	45.6	0.7	0.8
2353.2	57.2	63.3	0.8	1.0
3157.4	77.3	85.0	1.1	1.2
Microcristal de diamètre 5 μm , méthode MRD				
P (μW)	ΔT_{Dec}	$\Delta T'_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T'_{\text{Dec}}$
23.8	1.1	1.5	0.7	0.8
140.6	4.3	4.2	0.7	0.8
359.4	9.7	10.0	0.7	0.8
689.2	18.5	18.8	0.8	0.9
1130.2	27.3	27.9	0.8	1.0
1690.2	42.5	43.0	1.0	1.1
2353.2	62.3	62.7	1.1	1.3
3157.4	82.1	82.9	1.5	1.8
Microcristal de diamètre 5 μm , méthode MI				
P (μW)	ΔT_{Int}	/	$\delta\Delta T_{\text{Int}}$	/
23.8	0.4		1.5	
140.6	4.0		1.5	
359.4	8.5		1.7	
689.2	16.3		1.7	
1130.2	26.0		1.7	
1690.2	39.2		2.0	
2353.2	53.8		2.2	
3157.4	69.7		2.8	

Tableau 4.5 : Incertitude sur l'échauffement, en fonction de la puissance dissipée par la sonde thermique, du microcristal de 5 μm selon le ratio utilisé et la méthode utilisée.

Microcristal de diamètre 10 μm , méthode MHR				
P (μW)	ΔT	$\Delta T'$	$\delta\Delta T$	$\delta\Delta T'$
26.3	1.1	1.2	0.3	0.3
159.0	4.1	4.2	0.3	0.3
426.5	13.4	14.8	0.3	0.3
805.9	22.4	24.5	0.3	0.4
1282.7	33.0	37.2	0.4	0.4
1915.7	47.4	52.6	0.5	0.5
2678.2	64.9	72.5	0.6	0.7
3547.5	83.2	92.2	1.0	1.0
Microcristal de diamètre 10 μm , méthode MRD				
P (μW)	ΔT_{Dec}	$\Delta T'_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T'_{\text{Dec}}$
26.3	1.2	1.1	0.6	0.7
159.0	4.0	4.2	0.6	0.7
426.5	14.9	15.0	0.6	0.7
805.9	24.0	24.2	0.7	0.8
1282.7	35.4	35.6	0.7	0.8
1915.7	55.3	54.6	0.8	1.0
2678.2	70.3	70.9	0.9	1.1
3547.5	90.5	90.5	1.4	1.7
Microcristal de diamètre 10 μm , méthode MI				
P (μW)	ΔT_{Int}	/	$\delta\Delta T_{\text{Int}}$	/
26.3	1.9		0.7	
159.0	3.4		0.8	
426.5	12.9		0.8	
805.9	20.0		0.9	
1282.7	31.3		1.0	
1915.7	43.4		1.1	
2678.2	60.8		1.4	
3547.5	76.3		2.2	

Tableau 4.6 : Incertitude sur l'échauffement, en fonction de la puissance dissipée par la sonde thermique, du microcristal de 10 μm selon le ratio utilisé et la méthode utilisée.

Microcristal de diamètre 20 μm , méthode MHR				
P (μW)	ΔT	$\Delta T'$	$\delta\Delta T$	$\delta\Delta T'$
26.4	1.3	1.2	0.3	0.4
162.3	4.3	4.4	0.3	0.4
417.0	9.2	9.7	0.4	0.4
778.1	17.1	18.2	0.4	0.4
1284.1	27.6	29.7	0.4	0.4
1892.4	40.4	44.4	0.4	0.5
2626.9	56.2	61.2	0.5	0.5
3507.3	73.2	81.0	0.6	0.6
Microcristal de diamètre 20 μm , méthode MRD				
P (μW)	ΔT_{Dec}	$\Delta T'_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T'_{\text{Dec}}$
26.4	0.5	-0.1	0.5	0.6
162.3	1.4	2.3	0.5	0.6
417.0	6.4	7.6	0.6	0.7
778.1	16.6	15.8	0.6	0.7
1284.1	27.2	26.8	0.6	0.8
1892.4	41.4	40.4	0.7	0.8
2626.9	55.8	56.1	0.8	0.9
3507.3	75.1	74.3	0.9	1.0
Microcristal de diamètre 20 μm , méthode MI				
P (μW)	ΔT_{Int}	/	$\delta\Delta T_{\text{Int}}$	/
26.4	0.8		0.8	
162.3	3.5		0.8	
417.0	8.3		0.9	
778.1	15.6		0.9	
1284.1	25.6		0.9	
1892.4	36.9		1.0	
2626.9	51.4		1.1	
3507.3	67.1		1.2	

Tableau 4.7 : Incertitude sur l'échauffement, en fonction de la puissance dissipée par la sonde thermique, du microcristal de 20 μm selon le ratio utilisé et la méthode utilisée.

Microcristal de diamètre 30 μm , méthode MHR				
P (μW)	ΔT	$\Delta T'$	$\delta\Delta T$	$\delta\Delta T'$
25.9	0.71	0.7	0.2	0.2
145.5	3.0	3.3	0.2	0.2
379.8	6.4	6.9	0.2	0.2
729.6	11.8	12.5	0.2	0.2
1197.9	19.0	20.5	0.2	0.2
1771.5	27.1	29.1	0.2	0.2
2440.0	38.2	41.2	0.2	0.3
3129.6	50.5	54.7	0.3	0.3
Microcristal de diamètre 30 μm , méthode MRD				
P (μW)	ΔT_{Dec}	$\Delta T'_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T_{\text{Dec}}$	$\delta\Delta T'_{\text{Dec}}$
25.9	0.8	0.8	0.6	0.7
145.5	3.2	2.8	0.6	0.7
379.8	7.0	6.9	0.6	0.7
729.6	12.1	12.3	0.6	0.7
1197.9	20.4	20.8	0.7	0.8
1771.5	29.7	29.6	0.7	0.8
2440.0	40.9	40.3	0.7	0.9
3129.6	53.1	53.3	0.8	0.9
Microcristal de diamètre 30 μm , méthode MI				
P (μW)	ΔT_{Int}	/	$\delta\Delta T_{\text{Int}}$	/
25.9	1.1		0.4	
145.5	2.9		0.4	
379.8	6.4		0.4	
729.6	11.2		0.4	
1197.9	18.0		0.4	
1771.5	25.9		0.4	
2440.0	36.1		0.5	
3129.6	47.5		0.5	

Tableau 4.8 : Incertitude sur l'échauffement, en fonction de la puissance dissipée par la sonde thermique, du microcristal de 30 μm selon le ratio utilisé et la méthode utilisée.

Les méthodes permettant la mesure des raies individuelles (MHR et MRD) sont celles avec l'incertitude la plus faible. La méthode MI, quant à elle, produit des incertitudes élevées, en moyenne deux fois plus importantes que celles de la méthode MHR. Nous pouvons nous questionner sur l'estimation de l'incertitude des intensités δI dans le cas de la méthode MRD. L'écart maximal entre ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{\text{Dec}}$, observé dans la figure 4.19, est $\pm 0.8\text{K}$ quelle que soit la taille du microcristal alors que l'incertitude maximale avec cette méthode est de 1.8 K . Puisque l'incertitude δI , dans le cas de la méthode MRD, est basé sur le taux de recouvrement entre le spectre expérimental et le spectre reconstitué avec des profils gaussiens. Le modèle MRD que nous utilisons est un modèle à six profils et le taux de recouvrement est aux alentours de 95% . L'annexe 3 propose la déconvolution du spectre à température ambiante du microcristal de $10\text{ }\mu\text{m}$ avec un modèle à 29 profils, avec ce modèle le taux de recouvrement est de l'ordre de 98% .

4.4 Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'échauffement de microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ ($4\% \text{Er}^{3+}$), fixés sur des sondes de Wollaston, calculé par la technique RIF où les intensités de fluorescence des niveaux thermalisés sont déterminées à partir des trois méthodes MI (Méthode Intégration), MHR (Méthode Hauteur des Raies) et MRD (Méthodes des Raies Déconvoluées).

Dans un premier temps nous avons présenté les montages, que nous avons développés, permettant l'élaboration des sondes hybrides et permettant l'étude de la luminescence des microcristaux. Les spectres de luminescence des microcristaux A, B, C, et D, dont les diamètres approximatifs sont respectivement, 5 , 10 , 20 et $30\text{ }\mu\text{m}$, nous ont révélé que la réabsorption est négligeable pour des tailles de microcristaux inférieurs à $20\text{ }\mu\text{m}$. L'étude des spectres de luminescence des microcristaux à température ambiante a révélé une forte luminescence des plus petits microcristaux. Nous nous sommes alors intéressés à la cause de cette forte luminescence, notamment le profil gaussien de la diode.

Nous avons, donc étudié le profil du faisceau de la diode laser qui est gaussien, ce qui implique alors une variation de densité optique moyenne en fonction du diamètre apparent des microcristaux. Nous avons alors calculé la variation de la population des ions erbium excités sur le niveau $^4\text{F}_{9/2}$. Celle-ci augmente significativement avec la réduction en taille des microcristaux. Comme le peuplement en ions erbium excités sur le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ est la première étape dans le processus d'up-conversion pour notre cristal avec cette longueur d'onde

d'excitation (655 nm), la probabilité de peupler les niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ restant la même, en proportion, les plus petits microcristaux émettent plus de photons de luminescence. L'étude sur l'échauffement des microcristaux nous a montré que la méthode utilisée pour déterminer les intensités des raies d'intérêts, impacte les valeurs de l'échauffement calculé à partir de la technique RIF. A la différence de la méthode MI qui intègre sur le spectre toutes les transitions radiatives supposément issues des transitions $^2H_{11/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$, qui permet de calculer l'échauffement ΔT_{Int} , les méthodes de détermination des intensités des raies individuelles, MHR et MRD, permettent le calcul de deux échauffements distincts pour chaque méthode. Nous avons vu cependant qu'avec la méthode MHR, les échauffements ΔT et $\Delta T'$ divergent pour des échauffements supérieurs à 10 K, l'écart entre $\Delta T'$ et ΔT augmentant avec la température. Quant à la méthode MRD, qui permet le calcul des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, la divergence entre eux est faible et l'écart entre ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$ oscille entre - 0.8 et 0.8 K. Les incertitudes calculées ont montré que la méthode MI donne des incertitudes ΔT_{Int} importante, en moyenne deux fois plus importantes que celles sur les échauffements ΔT et $\Delta T'$. En revanche les incertitudes maximales sur les échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$ sont supérieures à l'écart maximal entre ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$.

Là où la méthode MI sous-estime la température moyenne des microcristaux et la méthode MHR donne deux températures qui divergent pour un échauffement supérieur à 10 K, la méthode MRD semble être la plus performante pour estimer correctement les intensités de luminescence et donc la température moyenne des microcristaux de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}). Cependant comme cela a été précisé dans le chapitre 2, la méthode MRD nécessite un temps de calcul important. Dans le cas d'une application nécessitant le traitement rapide du spectre de luminescence, l'échauffement $\Delta T'$, bien qu'il souffre d'une sensibilité faible par rapport à ΔT , semble être le meilleur compromis car il est proche des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{Dec}$, puisque les raies utilisées pour le calcul de cet échauffement (522 et 540 nm) sont les moins perturbées par les raies voisines et ses incertitudes $\delta\Delta T'$ sont les plus faibles. Ainsi, l'utilisation de la méthode MHR et des raies 522 et 540 nm, ou 549 nm si l'échauffement est inférieur à 10K, semble être la méthode et le couple de raies les plus appropriés pour estimer la température d'un microcristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4 % Er^{3+}), avec un traitement numérique minimal, afin d'utiliser ce microcristal comme capteur de température fiable aux micro/nanoéchelles.

Références

1. Dinwiddie, R. B., Pylkki, R. J. & West, P. E. Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope. in *Thermal Conductivity 22* (ed. Tong, T. W.) 668–677 (1994).
2. Pollock, H. M. & Hammiche, A. Micro-thermal analysis: techniques and applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34**, R23–R53 (2001).
3. Gomès, S., Assy, A. & Chapuis, P.-O. Scanning thermal microscopy: A review. *Phys. status solidi A* **212**, 477–494 (2015).
4. Cretin, B., Gomes, S., Trannoy, N. & Vairac, P. in *Microscale and Nanoscale Heat Transfer* 181–238 (2007).
5. Guo, F. A., Trannoy, N. & Gerday, D. An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1159–1166 (2005).
6. Trannoy, N. *et al.* Temperature measurement based on photoluminescence of Er^{3+} doped $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ microcrystal coupled to scanning thermal microscopy. *Opt. Mater.* **42**, 526–531 (2015).
7. Scheps, R. Upconversion laser processes. *Prog. Quantum Electron.* **20**, 271–358 (1996).
8. Labbe, C. Etude par absorption dans les états excités de l'ion Er^{3+} dans les matrices fluorées applications lasers a 2,8 μm . (Université de Caen, 1999).
9. ISO. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. *Int. Organ. Stand. Geneva ISBN* **50**, 134 (2008).

Chapitre 5 : Application de la sonde hybride au profil de température d'un microsysteme

Chapitre 5

Application de la sonde hybride au profil de température d'un microsysteme

Introduction	153
5.1 Présentation du microsysteme	153
5.2 Principe du microscope thermique	154
5.3 Luminescence du microcristal de la sonde hybride sous SThM	157
5.3.1 Dispositif experimental.....	157
5.3.2 Temps de réponse du logiciel de traitement des intensités de luminescence	159
5.3.3 Comportement de la luminescence lors de la formation de l'image	160
5.4 Nouveau dispositif experimental et profil de température du microsysteme	165
5.4.1 Dispositif experimental.....	165
5.4.2 Profil de température du microsysteme	166
5.4.3 Images thermiques avec la sonde hybride	168
5.5 Conclusion du chapitre.....	170
Références	171

Introduction

La sonde thermique en Wollaston est performante pour la mesure de la conductivité thermique mais peu sensible pour la mesure de la température ^{1,2}. En couplant un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et une sonde thermique nous développons ainsi une sonde hybride capable de mesurer à la fois la température et d'être sensible à la conductivité thermique. Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement en température d'un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) fixé sur une sonde thermique chauffée par effet joule pour une gamme de taille de microcristal (5 à 30 μm). Nous avons montré que la méthode MRD était la méthode de détermination des intensités la plus fiable car elle permettait l'obtention de deux températures T_{Dec} et T'_{Dec} très proches ($0 < |T'_{\text{Dec}} - T_{\text{Dec}}| < 1 \text{ K}$) à partir des ratios I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} . La méthode MHR permet l'obtention de deux températures, T et T' , à partir des ratios I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} , dont la différence s'accroît avec l'augmentation de l'échauffement mais est négligeable pour un échauffement inférieur à 10K. Nous avons montré ainsi la capacité d'un microcristal à être sensible à la variation de la température de la sonde thermique, et, que nous pouvions alors calculer la température de ce microcristal en utilisant la technique RIF dont les intensités de fluorescence ont été déterminées par la méthode MRD ou MHR.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, le microsystème sur lequel nous avons effectué nos tests. Nous présenterons, dans un second temps, le principe de fonctionnement du microscope thermique (SThM) Topometrix et les différents modes de fonctionnement de ce microscope. Nous étudierons ensuite le comportement de la luminescence de la sonde lorsque celle-ci est placée dans le SThM pour former une image. Après avoir soulevé les inconvénients inhérents à ce montage, dans la dernière partie de ce chapitre, nous décrirons un nouveau dispositif expérimental nous ayant permis d'obtenir le profil de température d'un microsystème par la sonde hybride.

5.1 Présentation du microsystème

Pour notre application, nous avons utilisé un microsystème actif composé de fils métalliques dont le schéma est présenté sur la figure 5.1. Le microsystème est composé de 9 filaments en polysilicium d'une largeur de 0.35 μm , ces filaments sont espacés de 0.8 μm et le circuit est recouvert d'une couche d'oxyde de silicium de passivation. La distance totale entre le premier et le dernier fil du microsystème est de 9.55 μm .

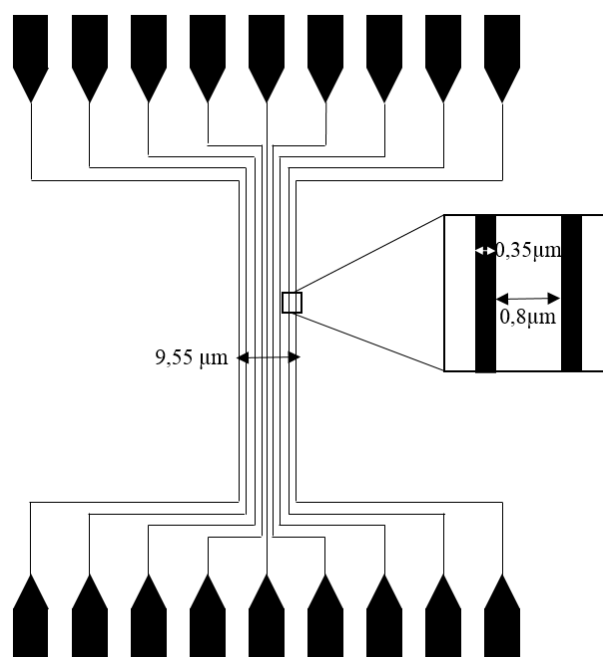


Figure 5.1 : Schéma du microsystème

Le microsystème a été fourni dans le cadre du Groupement de Recherche (GDR) Micro et Nanothermique par le groupe TIMA (Technique de l'Informatique et de la Microélectronique pour l'architecture des systèmes intégrés) de Grenoble (France).

5.2 Principe du microscope thermique

Le principe de fonctionnement du microscope thermique à sonde locale (SThM) est basé sur celui d'un microscope à force atomique AFM (Atomic Force Microscope) muni d'une pointe thermique thermorésistive. Le microscope thermique à sonde locale employé est le microscope Explorer commercialisé par la compagnie TopoMetrix Corporation.

La partie haute du microscope, appelée tête du microscope, intègre le système assurant les déplacements de la pointe dans les trois directions spatiales X, Y, Z ainsi que le dispositif optique permettant le contrôle de la déflexion du microlevier. La figure 5.2 présente les éléments internes à la tête du microscope. Ce modèle de microscope est équipé d'une caméra latérale permettant d'observer l'extrémité de la sonde et facilite les réglages de positionnement du laser sur le miroir de la sonde.

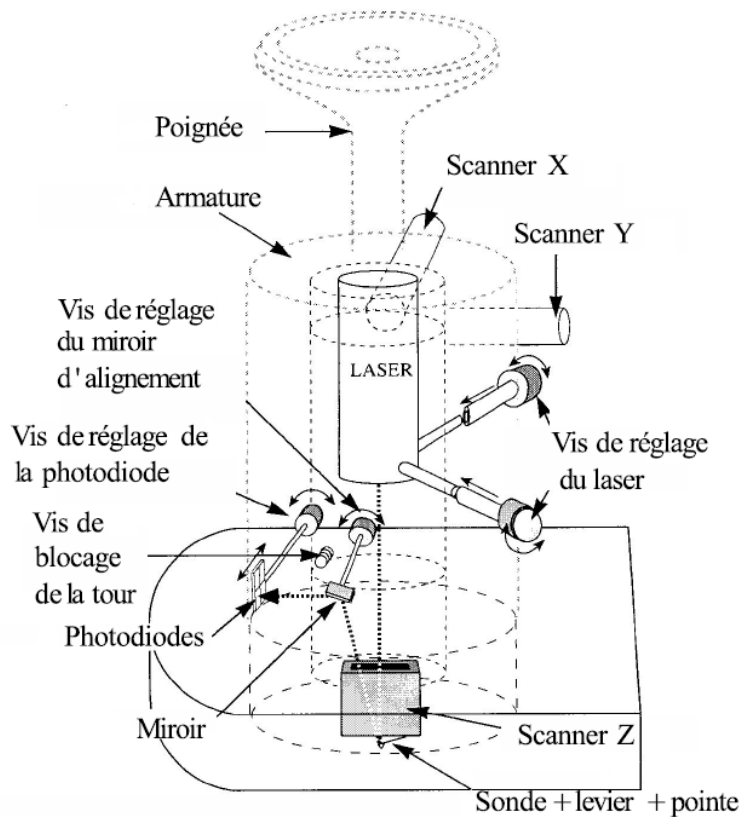


Figure 5.2 : Schéma de la tête du microscope Explorer

Le contrôle des déplacements relatifs sonde/échantillon peut s'opérer de différentes façons selon le type de microscope utilisé, soit l'échantillon se déplace par rapport à la sonde, soit c'est la sonde qui se déplace par rapport à l'échantillon, ce qui est le cas du microscope Explorer. La tête du microscope est équipée d'un scanner tripode comportant trois pièces de céramiques piézoélectriques découplées physiquement et électriquement les unes des autres permettant le déplacement de la sonde. Les portées du scanner tripode sont de 100 μm pour les déplacements horizontaux et de 13 μm pour les déplacements verticaux. Il convient de préciser que les céramiques piézoélectriques présentent des défauts de linéarité et sont sujettes au phénomène d'hystérésis entraînant une déformation de l'image thermique. Pour remédier à ce défaut, le microscope est équipé d'un système de linéarisation des scanners.

Les mouvements verticaux de la sonde sont détectés optiquement à l'aide d'un dispositif constitué d'une diode laser émettant un faisceau rouge de longueur d'onde 670 nm à la puissance de 3 mW, d'un miroir et d'un photodétecteur à quatre quadrants.

Le microscope thermique, équipé d'une sonde thermorésistive en Wollaston, peut être utilisé dans deux modes de fonctionnement, le mode passif et le mode actif, permettant alors d'obtenir

soit la cartographie de la température, soit le contraste de conductivité thermique de la surface d'un échantillon ³⁻⁵.

Mode passif : Dans ce mode, la sonde thermorésistive est utilisée comme un thermomètre résistif. Un courant est appliqué et est maintenu constant. Ce courant est suffisamment faible pour ne pas provoquer l'échauffement de la sonde thermique. Les variations de la température de l'échantillon en contact avec la sonde provoquent le changement de température de celle-ci et donc de sa résistance électrique (expression 4.1). La variation de la résistance de la sonde provoque une modification de la tension en sortie de l'unité thermique. Ainsi, la mesure de la tension en sortie de l'unité thermique permettrait de détecter les échauffements à la surface de l'échantillon, cependant ce mode s'est révélé peu sensible à la température et n'est donc pas utilisé ⁶.

Mode actif (appelé également mode conductivité thermique) : Dans ce mode, l'élément résistif de la sonde thermique est chauffé par effet joule et a simultanément les rôles de source excitatrice locale et de détecteur de conductivité thermique locale. Le circuit électrique est représenté sur la figure 5.3, la sonde constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone de résistance électrique R_p et le circuit électrique possède une boucle de rétroaction sur la tension V_{out} d'équilibre du pont.

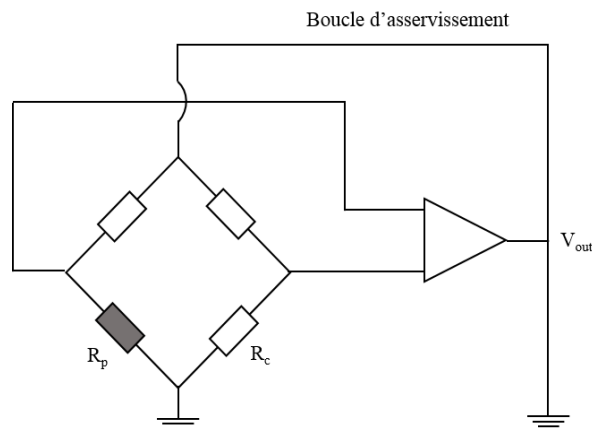


Figure 5.3 : Schéma simplifié du circuit électrique du mode actif

Lors du balayage, une quantité de chaleur est transférée de la pointe chauffée vers l'échantillon. Ce transfert de chaleur produit un refroidissement de la sonde et diminue ainsi sa résistance électrique ce qui induit un déséquilibre du pont. La boucle de rétroaction, sensible à ce déséquilibre, modifie le courant électrique de manière à ce que la sonde revienne à son état

initial en chaque point de mesure. Les variations de la tension V_{out} sont alors mesurées pour former une image dont le contraste dépend de la conductivité thermique ⁶.

5.3 Luminescence du microcristal de la sonde hybride sous SThM

Dans cette partie, nous avons adapté le système de mesure de la fluorescence du microcristal, présenté dans le chapitre 4, au microscope SThM. Le but est de pouvoir effectuer une mesure de la température du microsystème en utilisant le SThM pour déplacer la sonde hybride au-dessus du microsystème et donc effectuer une image de la température.

5.3.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental, présenté dans la figure 5.4, reprend, en partie, le montage de la mesure de la luminescence du microcristal, présenté dans le chapitre 4 :

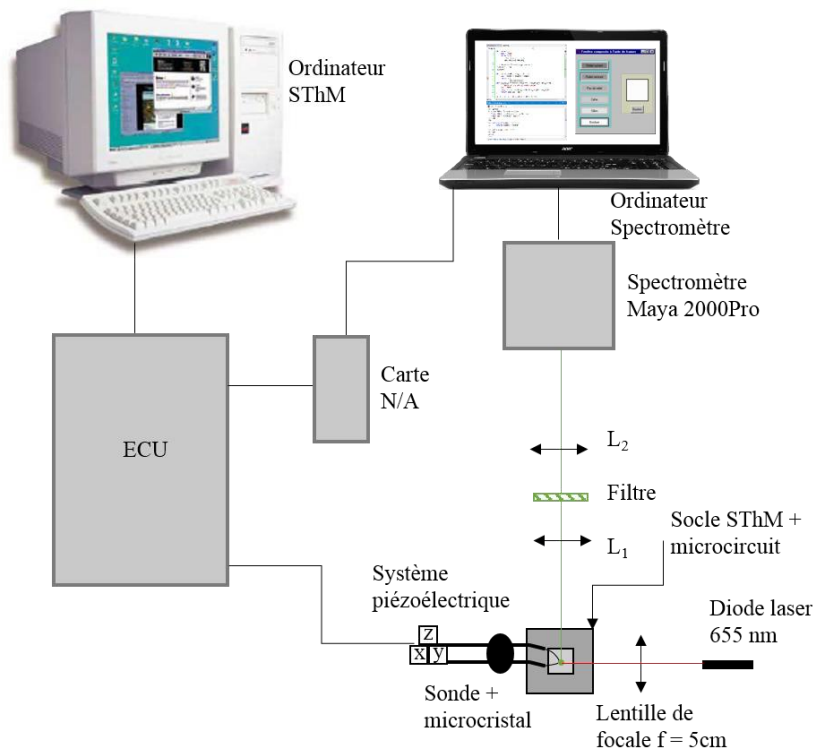


Figure 5.4 : Montage expérimental de la mesure de la luminescence sous SThM

- La luminescence est provoquée par le faisceau d'une diode laser de 4mW de longueur d'onde 655 nm, focalisé par une lentille de focale $f = 5\text{ cm}$ sur le microcristal de la sonde hybride.

- Le système optique de collecte de la luminescence est composé de deux lentilles convergentes, de focales identiques $f = 12.5$ cm. La première lentille (L_1) est placée à 12.5 cm du point focal de la position du microcristal de la sonde. La seconde lentille (L_2) est placée à 12.5 cm du spectromètre. La distance entre les lentilles L_1 et L_2 est ajustable selon les besoins expérimentaux.

- Le filtre passe-bas est placé entre les lentilles L_1 et L_2 afin de bloquer l'émission laser et éviter la saturation du spectromètre.

Afin de pouvoir corréler la position de la sonde hybride et le rapport des intensités de luminescence, nous avons développé un programme, sous Python, permettant de traiter directement les données du spectre de luminescence et de les transmettre à l'unité de contrôle thermique du microscope (ECU).

Le traitement des données du spectre de luminescence et l'envoi de l'information à l'ECU se déroulent en plusieurs étapes :

- Le spectromètre est réglé pour procéder à l'acquisition du spectre avec un temps d'intégration défini par l'utilisateur.

- Le spectre, après acquisition, est enregistré sur l'ordinateur du spectromètre sous format .txt.

- Ce fichier est ensuite traité par le programme python que nous avons développé pour en retirer les intensités de luminescence d'intérêts. La méthode pour déterminer l'intensité est la méthode MHR. Ainsi sont déterminés les ratios des intensités I_{522}/I_{540} et I_{522}/I_{549} , les constantes expérimentales C et C' , et les températures T et T' .

- Le transfert de l'information à l'ECU se fait par l'intermédiaire d'une carte Numérique/Analogique sous forme d'une tension.

- L'ECU fait correspondre la position relative de la sonde hybride avec la tension envoyée par la carte N/A.

Ce montage a été conçu pour mesurer la variation de la luminescence du microcristal à la surface du microsystème chauffé par un courant de 15 mA. L'utilisation d'un programme de traitement de données et la carte de conversion numérique analogique permet de corrélérer la position de la sonde hybride et l'information envoyée à l'ECU. L'ECU ne possédant qu'une seule entrée, il ne peut donc traiter qu'une seule information. Nous avons alors conçu le programme pour qu'il puisse envoyer à l'ECU soit un des rapports des intensités (I_{522}/I_{540} ou I_{522}/I_{549}) ou une des températures calculées par la technique RIF (T ou T').

5.3.2 Temps de réponse du logiciel de traitement des intensités de luminescence

Un défaut majeur résidant dans le montage expérimental précédemment présenté, est que le mouvement de la sonde hybride lors du balayage ne peut être asservi. Il n'est pas possible de trigger le déplacement de la sonde d'un pixel à l'autre par l'action d'un signal extérieur au SThM, par exemple un signal suivant l'envoi de l'information traitée par le programme Python vers l'ECU. Le mouvement, lié au système piézoélectrique, est continu du début jusqu'à la fin de l'image. Ainsi, la sonde continue de se déplacer pendant l'enregistrement du spectre, ce qui implique une information spectrale moyenne de la zone de déplacement de la sonde.

En considérant ce problème, nous nous sommes intéressés au temps entre le début de l'enregistrement du spectre et l'instant où la carte N/A délivre une tension à ses bornes en prenant en compte le traitement du spectre par le programme python.

Nous avons réglé le temps d'acquisition du spectromètre à 500ms. Ce choix de temps d'intégration permet de répondre au compromis entre un temps d'intégration suffisamment long pour obtenir un spectre exploitable et suffisamment court pour éviter un rapport signal sur bruit trop important générant une incertitude trop élevée (chapitre 2). Nous demandons ensuite au programme d'envoyer une tension de 1 V aux bornes de la carte N/A dès qu'il détecte un nouveau fichier provenant du spectromètre. Le programme traite le fichier et demande à la carte de retourner la tension à ses bornes à 0 V.

La figure 5.5 présente le temps de réponse, mesuré à l'oscilloscope, entre le début de l'acquisition du spectre de luminescence et la délivrance de l'information en tension aux bornes de la carte N/A.

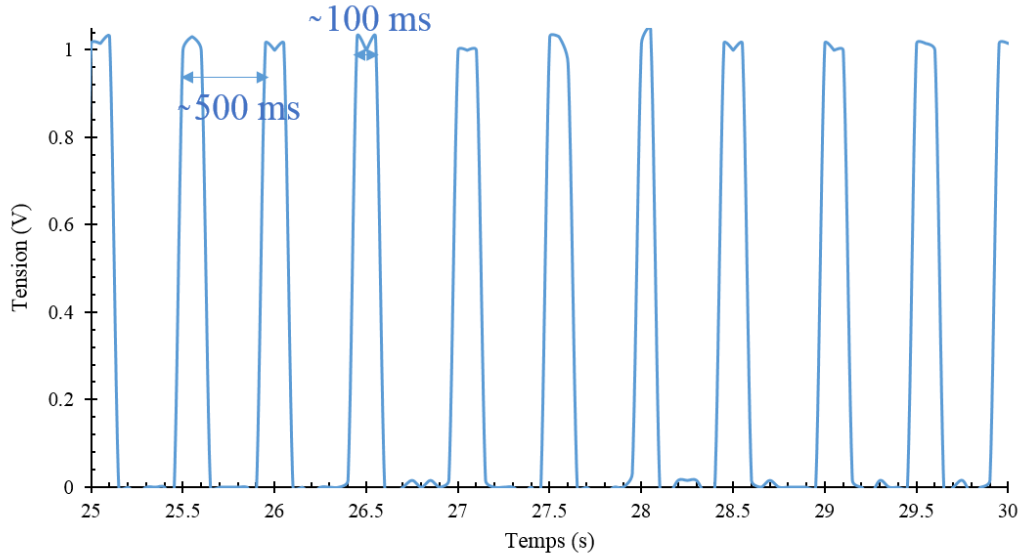


Figure 5.5 : Temps de réponse mesuré à l’oscilloscope entre le début de l’acquisition du spectre de luminescence et la délivrance de l’information en tension aux bornes de la carte N/A

Nous pouvons constater que l’écart, entre chaque montée en tension de 1 V, correspond à un temps moyen de 500 ms. Ceci permet de confirmer que le temps d’envoi et d’enregistrement du fichier sur l’ordinateur du spectromètre est négligeable en comparaison du temps d’intégration. Le temps de traitement de l’information du spectre, de la détermination des intensités par la méthode MHR et de calcul des températures T et T' par la méthode RIF, est, en moyenne, de 100 ms. L’enregistrement, le traitement des données et l’envoi vers la carte N/A est d’environ 600 ms.

Nous avons défini les paramètres d’image en choisissant de former une image de $20\mu\text{m}$ par $20\mu\text{m}$, avec une résolution de 25 lignes et une vitesse de balayage de $0.5\mu\text{m/s}$. Si l’on considère la vitesse constante sur l’aller et le retour de la sonde, le temps total pour la formation de l’image est de 2000 secondes, soit environ 33 minutes.

5.3.3 Comportement de la luminescence lors de la formation de l’image

Le faisceau de la diode laser permettant l’upconversion est focalisé sur le microcristal de la sonde hybride lorsque celle-ci est à sa position de départ. Lorsque la sonde balaye l’échantillon, en appliquant les paramètres d’imagerie cités ci-dessus, elle parcourt l’échantillon en faisant des allers-retours sur un plan de $20\mu\text{m}$ sur $20\mu\text{m}$. Nous avons présenté le profil du faisceau de la diode focalisé par une lentille de focale 5 cm dans le chapitre 4 et avons constaté qu’il a un

diamètre de $40\mu\text{m}$ avec un profil gaussien. De ce fait, lorsque la sonde hybride effectue des allers-retours, elle traverse ce point focal et reçoit donc une densité optique différente selon sa position.

Nous avons donc étudié l'effet de cette variation de densité optique sur les mesures pendant la formation d'un profil ou d'une image par la sonde. Le SThM est placé selon deux angles par rapport au faisceau de la diode laser. Dans le premier cas, la direction des allers-retours de la sonde a un angle de 45° avec le faisceau, dans le second cas l'angle entre la direction des mouvements de la sonde et le faisceau est approché d'une valeur proche de 90° (figure 5.6). Le faisceau de la diode laser ne peut éclairer le microcristal perpendiculairement à la direction du mouvement de la sonde hybride. Ceci est due à la présence d'une vis permettant l'approche micrométrique de la sonde vers l'échantillon positionnée à l'avant de la tête du SThM. Pour cette même raison, la position où l'angle entre la direction des mouvements de la sonde et le faisceau est de 0° ne peut être envisagée puisque, cette fois-ci, c'est la luminescence qui serait bloquée par la vis micrométrique.

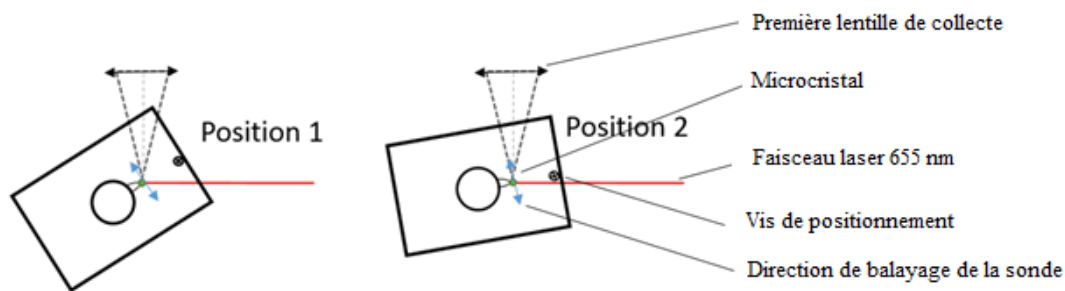


Figure 5.6 : Positions possibles du SThM en fonction du faisceau laser et de la première lentille de collecte de la luminescence

Les mesures de la variation des rapports des intensités de luminescence, en fonction de la position du SThM, ont été effectuées dans l'air, c'est-à-dire sans aucun échantillon sous la sonde hybride. Les résultats, selon les positions 1 et 2, sont reportés dans la figure 5.7.

Nous avons effectué la mesure avec les paramètres suivants : image de $20\mu\text{m}$ par $20\mu\text{m}$, 300 lignes et une vitesse de scan de $0.5\mu\text{m/s}$. Ce nombre de lignes est plus grand que le nombre annoncé précédemment (25 balayage) car nous avons voulu vérifier la variation du rapport des intensités sur un temps plus long que 2000 secondes.

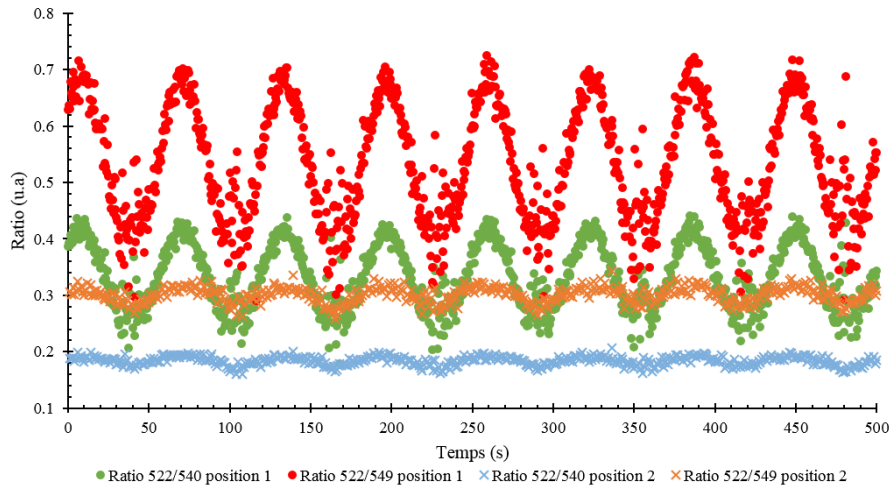


Figure 5.7 : Variation des rapports des intensités I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} en fonction de la position du SThM (1 et 2)

Les ratios d'intensités I_{522}/I_{540} et I_{522}/I_{549} , avec le SThM dans la position 1, sont respectivement représentés sur la figure 5.7 par les séries de points verts et rouges. Quant aux ratios d'intensités I_{522}/I_{540} et I_{522}/I_{549} , avec le SThM dans la position 2, ils sont représentés par les séries de croix bleues et oranges. Nous constatons que les ratios des intensités varient avec le mouvement de la sonde et que la variation est moins importante dans le cas de la position 2. Nous observons également qu'il y a une périodicité dans la variation des ratios avec le mouvement de la sonde. Enfin, entre les deux ratios I_{522}/I_{540} et I_{522}/I_{549} , quelle que soit la position du SThM, c'est le ratio I_{522}/I_{540} qui présente une amplitude la plus faible. Puisque le ratio I_{522}/I_{540} dans la position 2 est la série de données qui varie le moins, nous utilisons cette position et ce ratio pour les mesures sous SThM.

Nous avons donc reproduit l'expérience avec le SThM dans la position 2, avec les conditions d'imagerie suivante : image de $20\mu\text{m}$ par $20\mu\text{m}$, avec une résolution de 25 lignes et une vitesse de scan de $0.5\mu\text{m/s}$. Puisque le ratio I_{522}/I_{540} est faible (de l'ordre de 0.2), un facteur multiplicatif de 10 est appliqué avec la conversion en tension. L'image formée par le SThM et le profil issu de cette image sont présentés dans la figure 5.8.

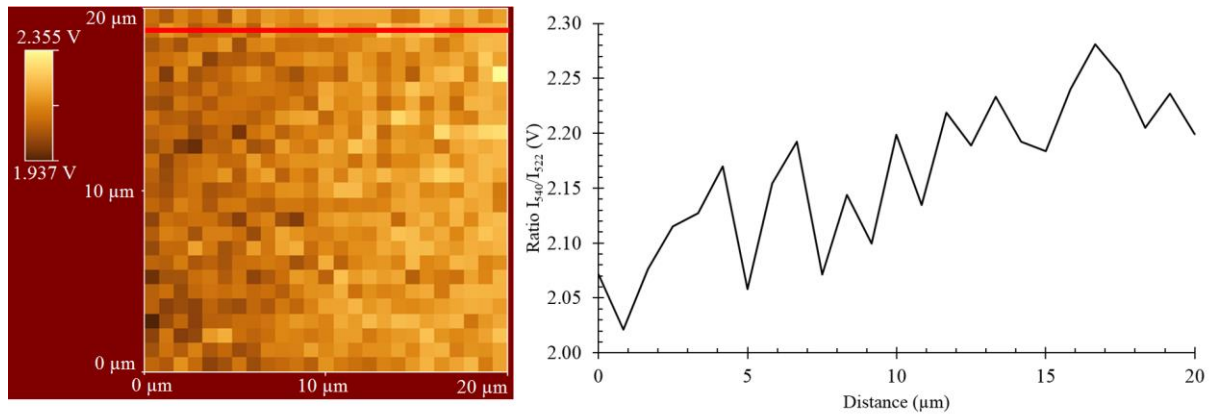


Figure 5.8 : Image et profil de la variation du rapport des intensités I_{522}/I_{540} dans l'air dans la position 2

Le signal transmis à l'ECU correspond à la partie montante de la variation du ratio des intensités de la figure 5.7. Ajoutons que le signal du ratio est très bruité ce qui augmente fortement l'incertitude.

Si nous calculons la constante expérimentale alors que la sonde est dans la position initiale juste avant le début du scan (C' dans le cas du ratio I_{522}/I_{540}), et qu'il y a un mouvement relatif de la sonde dans le plan focal de la première lentille de collecte et dans le point de focalisation de la diode laser lors du scan, cette constante expérimentale ne serait plus valable. Une solution que nous avons exploitée est de « simuler » cette constante expérimentale. L'approche consiste à effectuer une première image dans l'air où l'on mesure le ratio des intensités. A partir de ces données, un programme python, que nous avons conçu, les analyse et simule la variation du ratio des intensités. Pour simuler ce signal, nous nous appuyons sur l'expression générale d'une fonction périodique décrite par l'équation 5.1.

$$f(t) = M + 2 \cdot ECT \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot t}{P} - \varphi\right) \quad (5.1)$$

Dans l'expression 5.1 :

- $f(t)$ est la valeur de la fonction périodique.
- M est la valeur moyenne numérique des données brutes de la première image.
- $2 \cdot ECT$ est l'écart moyen entre les valeurs multiplié par deux afin de reproduire l'amplitude des données brutes.
- P est la période du signal.
- φ est la phase du signal formée par les valeurs brutes de la variation du ratio des intensités.

A partir des données brutes de la première image, les paramètres M , ECT , P et φ sont estimés.

Nous comparons les signaux simulés et les données brutes dans les figures 5.10 et 5.11 pour deux plages de temps. Les données brutes sont celles du ratio I_{522}/I_{540} (bleue) et I_{522}/I_{549} (orange) lorsque le SThM est dans la position 2. Les signaux simulés sont représentés par un trait continu bleu et orange respectivement pour I_{522}/I_{540} et I_{522}/I_{549} .

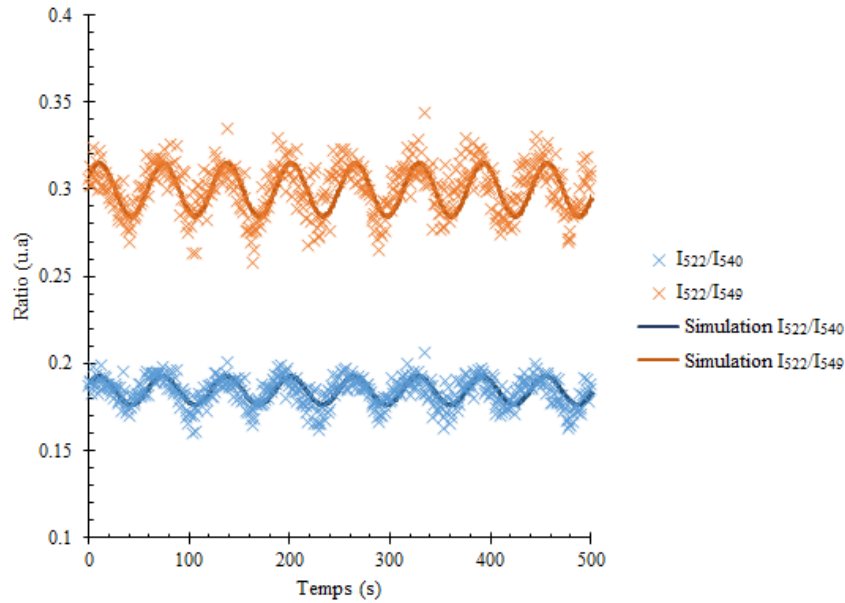


Figure 5.9 : Comparaison de la simulation du signal et des données brutes (I_{522}/I_{540} en bleu et I_{522}/I_{549} en orange) lors des 500 premières secondes de formation de l'image dans l'air.

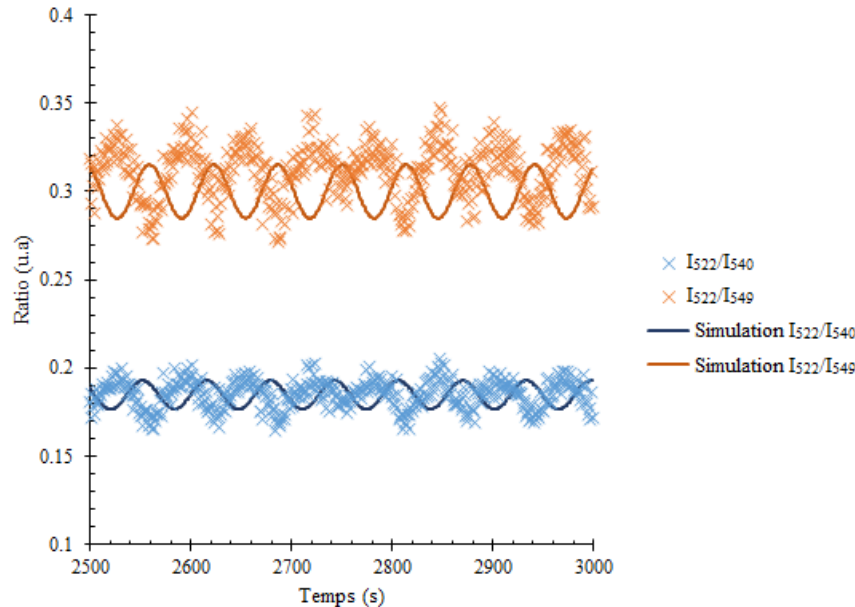


Figure 5.10 : Comparaison de la simulation du signal et des données brutes (I_{522}/I_{540} en bleu et I_{522}/I_{549} en orange) entre 2500 et 3000 secondes lors de la formation de l'image dans l'air.

Sur la figure 5.9, pour un temps de 0 à 500 secondes, les signaux simulés correspondent bien aux valeurs expérimentales. Cependant, sur la figure 5.10, pour un temps de 2500 à 3000 secondes, on remarque un décalage entre les valeurs expérimentales et les signaux simulés. Deux explications sont envisageables pour justifier ce décalage aux cours de la mesure. La première est la vitesse de la sonde qui change légèrement au cours de l'image ce qui modifierait légèrement la périodicité de l'aller-retour. La seconde est que le temps de retour est légèrement plus long ce qui impliquerait que le signal ne peut être simulé par une fonction périodique simple, comme présentée par l'expression 5.1.

Cette étude montre la difficulté d'utiliser la sonde hybride avec un SThM dont l'image est formée par le mouvement de la sonde au-dessus de l'échantillon. Le cas idéal serait celui où la sonde est fixe, par rapport à l'excitation laser et le système optique de collecte de la luminescence, et ce serait l'échantillon, ici le microsystème actif, qui se déplacerait sous la sonde.

5.4 Nouveau dispositif expérimental et profil de température du microsystème

Comme nous l'avons vu précédemment, il est difficile d'utiliser le modèle de SThM que nous possédons, car l'image se forme en déplaçant la sonde par rapport à l'échantillon, et dans le cas de la luminescence par upconversion, ce mouvement implique des variations des conditions expérimentales au niveau du microcristal. Qui plus est, le non asservissement du mouvement relatif entre la sonde hybride et l'échantillon implique un temps d'intégration faible contribuant à une forte incertitude de mesure (de l'ordre de ± 12 K).

Nous avons alors développé un nouveau dispositif expérimental avec lequel le microsystème se déplace sous la sonde hybride en position fixe. Le déplacement du microsystème est assuré par l'utilisateur ce qui permet un temps d'intégration plus grand (1s) et donc une incertitude inférieure à 1 K (Chapitre 4 tableau 4.5).

5.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental présenté dans la figure 5.11 se compose du même système d'excitation et du même système de détection que le montage sous SThM. Le socle du SThM est remplacé par une plateforme de mouvement micrométrique dont les mouvements sont assurés par un système piézoélectrique dans les trois dimensions de l'espace.

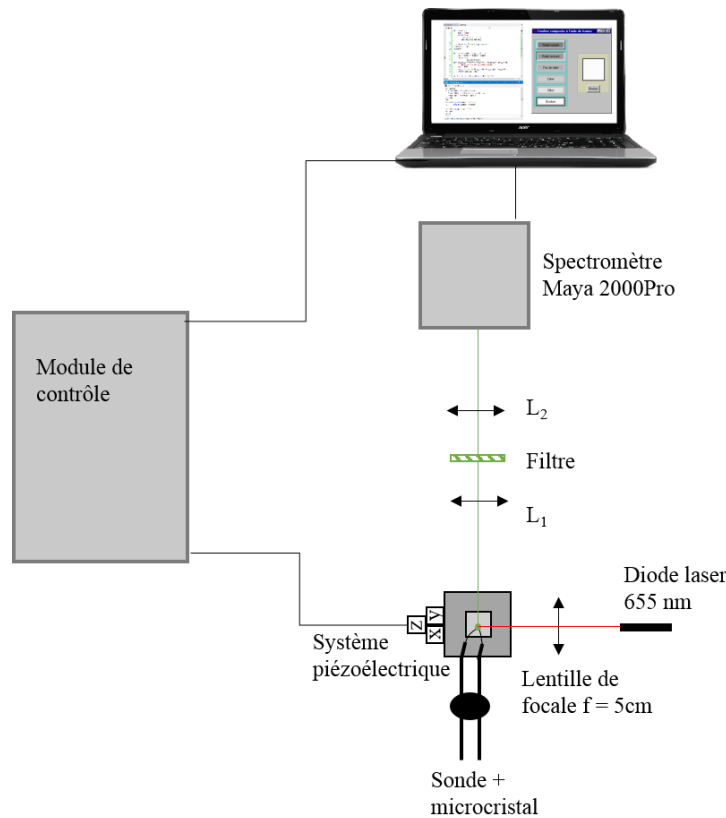


Figure 5.11 : Montage expérimental permettant le déplacement de l'échantillon et une position fixe de la sonde hybride.

Le contrôle de cette plateforme est assuré par un module pouvant être directement piloté par ordinateur. Le pas de déplacement minimum pouvant être appliqué est d'environ 330 nm. Le contrôle du déplacement du microsystème, le contrôle du spectromètre et le calcul de la température par la technique RIF avec traitement des intensités de luminescence par la méthode MHR est assuré par le même ordinateur.

La position relative du microsystème par rapport à la sonde hybride est observée par un microscope optique dont l'objectif est placé au-dessus de celle-ci.

5.4.2 Profil de température du microsystème

Pour mesurer le profil de la température du microsystème, nous avons approché le microsystème au plus près de la sonde hybride, sans qu'il y ait contact. Puisqu'il est possible de décider du mouvement du microsystème, nous avons réglé le temps d'intégration du spectromètre à une seconde d'intégration. Avant que le microsystème soit alimenté, les constantes expérimentales C et C' sont déterminées à température ambiante. Les résultats de

l'échauffement de la surface du microsystème, lorsqu'il est alimenté par un courant de 15 mA, sont reportés dans la figure 5.12.

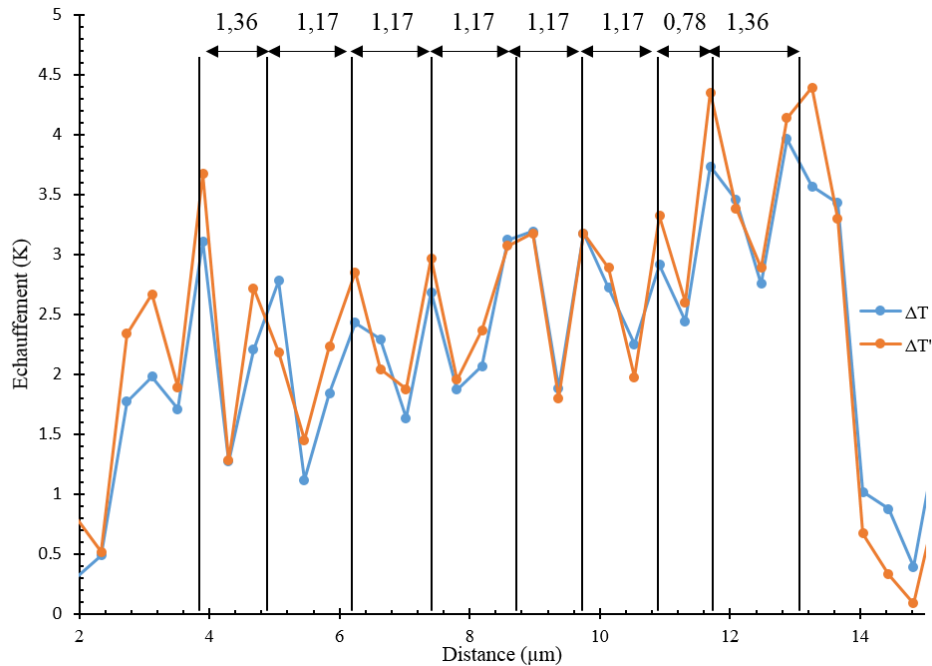


Figure 5.12 : Echauffements ΔT et $\Delta T'$ du microsystème chauffé par effet joule par un courant de 15 mA.

Les échauffements ΔT ou $\Delta T'$ sont proches et suivent la même tendance le long du microsystème. On observe un échauffement global de quelques Kelvin au-dessus du microsystème avec des échauffements plus importants espacés en moyenne de 1,17 μm . Ces pics d'échauffements sont, par rapport à la température ambiante, faibles : entre 1.5 et 4.5 K, mais suffisant pour deviner la position des fils, car la distance entre chaque maxima de ΔT ou de $\Delta T'$ correspond à l'écartement des fils du microsystème. Notons que la résolution spatiale, inférieure au micromètre, est plus faible que la taille du microcristal ayant un diamètre de 5 μm .

Avec ce dispositif, nous n'avons accès qu'au profil de la température car c'est l'utilisateur qui, pour chaque point, lance l'acquisition d'un spectre et commande le mouvement de la plateforme micrométrique. Une automatisation de l'acquisition et de la commande de la plateforme micrométrique permettrait d'effectuer des images en température de tout le microsystème. Cette méthode de mesure de l'échauffement local, avec ce montage expérimental, est simple contrairement au montage sous SThM où le mouvement de la sonde hybride nécessitait de prévoir la variation du ratio des intensités. Cette méthode nous permet d'accéder à la

cartographie en température du microsystème avec une incertitude de l'ordre de 0.4 K et une résolution spatiale inférieure à la distance entre deux fils, soit inférieure à 800 nm, alors que le diamètre du microcristal est de 5 μm .

5.4.3 Images thermiques avec la sonde hybride

La sonde hybride a été installée dans le SThM Explorer que nous avons utilisé en mode conductivité thermique (mode présenté dans la partie 5.2), la température de la sonde était de l'ordre de 50°C. La figure 5.13 présente l'image thermique que nous avons obtenue à température ambiante accompagné d'un profil longitudinal. Comme les fils du microsystème sont recouverts d'une couche de SiO₂, il est normal que le profil de conductivité thermique soit uniforme. Même si la sonde n'est pas en contact, il a été montré qu'elle est sensible aux propriétés thermiques de l'échantillon à très courte distance ⁶.

Nous avons réalisé une seconde image thermique lorsque le microsystème est alimenté par un courant de 15 mA (figure 5.14). Le contraste thermique de cette image contient, entre autres, une information sur la conductivité thermique de surface ⁷. Le microsystème est recouvert d'une couche de SiO₂ d'une épaisseur de l'ordre de 1 μm . Brotzen et al ⁸ ont étudié la variation de la conductivité de films de SiO₂ en fonction de leurs épaisseurs et de la température. L'équipe a montré la diminution de la conductivité thermique d'un film de SiO₂ d'une épaisseur de 1.4 μm lorsque sa température augmente ⁸. Sur l'image thermique de la figure 5.14 nous observons une variation du signal thermique à la surface du microsystème chauffé. Les deux minima aux bords du profil thermique, représenté dans la figure 5.14 par deux marqueurs rouges, sont distants de 9.5 μm . Cette distance correspond à la distance entre les fils aux bords du microsystème.

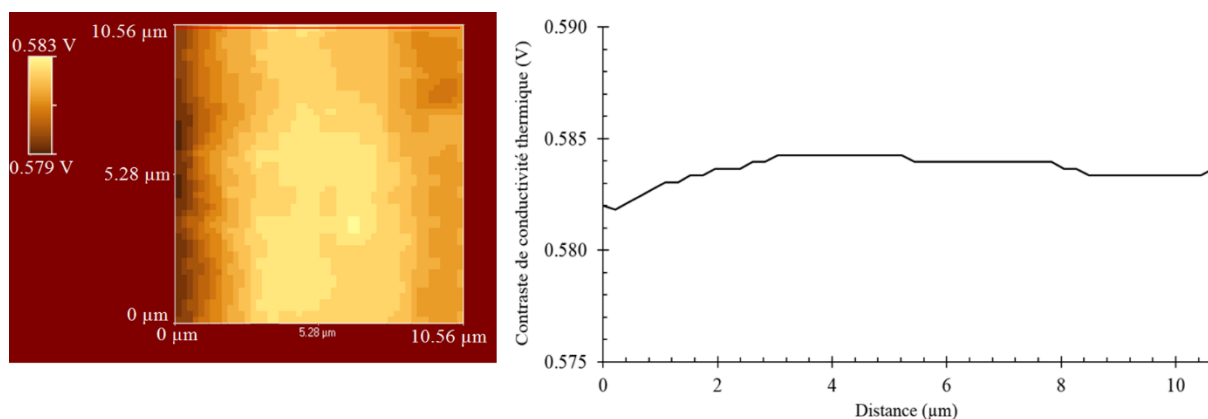


Figure 5.13 : Image thermique du microsystème à température ambiante obtenu en mode conductivité thermique et profil issu de l'image.

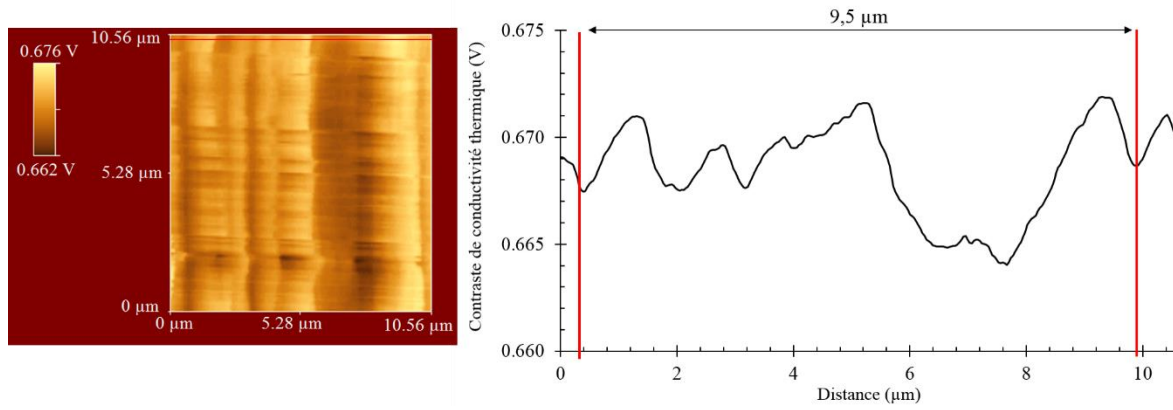


Figure 5.14 : Image thermique du microsystème, chauffé par un courant électrique de 15 mA, obtenu en mode conductivité thermique et profil issu de l'image. La distance entre les deux droites rouges représente la distance entre les deux fils du microsystème les plus éloignés.

Le profil de température (figure 5.12) et le profil thermique (figure 5.14) sont comparés dans la figure 5.15. Le profil de la température est représenté par la moyenne des deux échauffements ΔT et $\Delta T'$. On constate que certains maxima de l'échauffement ΔT_{moy} à la surface du microcircuit correspondent à des minima du profil du signal thermique ce qui serait en accord les travaux de Brotzen et *al*⁷, où la diminution de la conductivité thermique d'un film micrométrique de SiO_2 est observé lorsque la température augmente.

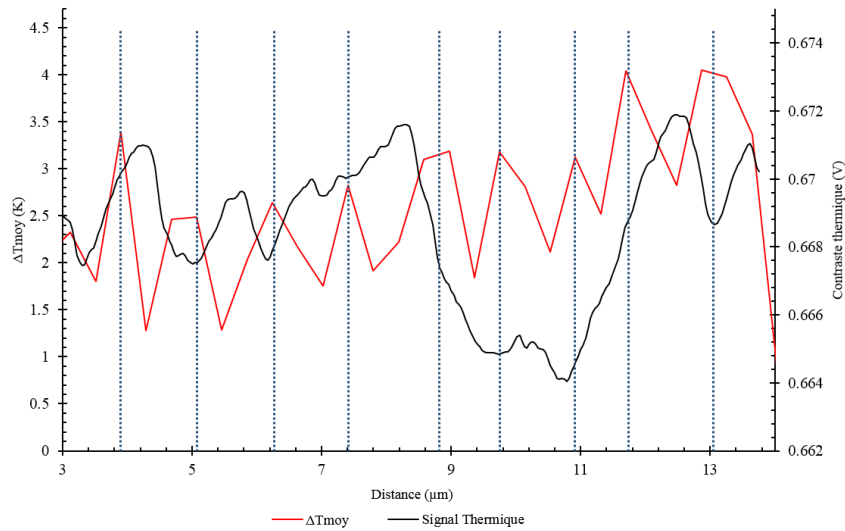


Figure 5.15 : Comparaison du profil en température (trait rouge) et du profil thermique (trait noir) de la surface du microsystème, mesurés avec la sonde hybride.

5.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis de tester la sonde hybride sous des conditions d'imagerie. Cette sonde est composée d'une sonde thermorésistive en Wollaston et d'un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) collé sur la pointe de la sonde, qui dans le cas de cette étude a un diamètre de 5 μm . Nous avons effectué nos tests sur un microsystème composé de 9 fils de diamètre 350 nm, espacés de 800 nm, recouverts par une couche de passivation d'oxyde de silicium d'une épaisseur d'environ 1 μm .

Nous avons dans un premier temps adapté le montage de la luminescence du microcristal présenté dans le chapitre 4 au microscope thermique. Nous avons ensuite couplé le SThM et le spectromètre. Pour cela nous avons premièrement élaboré un programme nous permettant de recueillir les données spectrales, de les traiter en déterminant les intensités de luminescence par la méthode MHR et de calculer la température par la technique RIF. Enfin, nous avons utilisé une carte numérique/analogique (N/A) pour transformer le calcul effectué par le programme en tension. Le premier test consistait à tester le temps de réponse du programme, c'est-à-dire le temps entre le moment où le spectre est terminé et le moment où la tension aux bornes de la carte N/A est transmise. En incluant le temps d'intégration du spectromètre fixé à 500 ms, le temps total d'acquisition est alors de 600 ms. Ce test nous a permis de trouver le meilleur compromis pour les paramètres de l'image formée par le SThM, à savoir une vitesse de la sonde de 0.5 $\mu\text{m/s}$ et une résolution de 25 lignes, car il n'est pas possible d'asservir le mouvement de la sonde avec le spectromètre. Nous avons constaté que le mouvement de la sonde par rapport à la première lentille de collecte de la luminescence et le point focal du faisceau de la diode laser entraînait une variation du ratio des intensités de luminescence indépendante de la variation de la température du microcristal. Nous avons essayé de simuler cette variation par une fonction périodique, or, la vitesse de la sonde ne semble pas être constante et entraîne un décalage entre signal simulé et valeurs expérimentales. Il est donc difficile de réaliser une image dans les conditions où la sonde hybride est mobile par rapport au faisceau excitateur.

Nous avons donc élaboré un nouveau dispositif expérimental où la sonde est fixe et le microsystème est placé sur une plateforme de mouvements micrométriques. Le pas de déplacement minimum de cette plateforme est de 330 nm et peut déplacer le microsystème dans les trois dimensions de l'espace. Nous avons placé le microsystème à proximité de la sonde hybride, en respectant les mêmes conditions que sous SThM, c'est-à-dire au plus près sans qu'il y ait contact. Après avoir calculé les constantes expérimentales C et C' à température ambiante, nous avons mesuré les échauffements ΔT et $\Delta T'$ à la surface du microsystème. Que ce soit ΔT

ou ΔT , un échauffement significatif au-dessus du microsystème a été mesuré. Le profil en température obtenu est cohérent avec la structure du microsystème car des maxima, espacés en moyenne de 1.17 μm , ont été mesurés correspondant à l'écartement des fils du microsystème. A ce stade de notre étude nous en avons donc déduit que la résolution spatiale, pour la mesure de la température, de la sonde hybride est équivalent à l'espacement des fils composant le microsystème soit de l'ordre de 800 nm, alors que le microcristal a un diamètre de 5 μm .

La sonde hybride est très sensible aux petites variations de température de la surface dans la condition où elle reste fixe par rapport au faisceau excitateur et par rapport au système de détection de la luminescence. En améliorant la résistance aux contraintes mécaniques de la sonde hybride et en utilisant un microcristal plus petit, voire un nanocristal, la résolution spatiale pour la mesure de la température serait améliorée. La luminescence serait plus faible mais un microscope thermique à sonde fixe équipé d'un système optique pour mesurer la luminescence du microcristal permettrait de réduire la taille du microcristal.

Références

1. Gomès, S., Assy, A. & Chapuis, P.-O. Scanning thermal microscopy: A review. *Phys. status solidi A* **212**, 477–494 (2015).
2. Pollock, H. M. & Hammiche, A. Micro-thermal analysis: techniques and applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34**, R23–R53 (2001).
3. Blackburn, D. L. Temperature Measurements of Semiconductor Devices - A Review. in *Twentieth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium* **20**, 70–80 (2004).
4. Guo, F. A., Trannoy, N. & Gerday, D. An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1159–1166 (2005).
5. Cretin, B., Gomes, S., Trannoy, N. & Vairac, P. in *Microscale and Nanoscale Heat Transfer* 181–238 (2007).
6. Raphaël, O. Contribution à la microscopie thermique à sonde locale en mode alternatif: Caractérisation de la réponse et de l'interaction sonde échantillon. *PhD Thesis, Reims Fr.* (2008).
7. Cretin, B., Gomès, S., Trannoy, N. & Vairac, P. in *Micro et Nanothermique* 191–254 (2007).
8. Brotzen, F. R., Loos, P. J. & Brady, D. P. Thermal conductivity of thin SiO_2 films. *Thin*

Solid Films **207**, 197–201 (1992).

Conclusions et Perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse fut de créer une sonde hybride sensible aux propriétés thermiques et capable de mesurer localement la température. A cette fin, nous avons étudié les propriétés optiques d'un cristal photoluminescent de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) et son comportement en température en vue de l'élaboration d'un capteur de température aux micro/nanoéchelles. La photoluminescence du cristal est obtenue par up-conversion en excitant le matériau dopé par des ions erbium (III) avec une diode laser centrée à 655 nm et de puissance 4 mW. Pour accéder à la température nous appliquons la technique du Ratio des Intensités de Fluorescence (RIF) à la luminescence de ce cristal provenant des multiplets $^2\text{H}_{11/2}$ (aux alentours de 525 nm) et $^4\text{S}_{3/2}$ (aux alentours de 545 nm).

Nous avons comparé dans le premier chapitre des méthodes de mesure de la température aux échelles submicrométriques. Ces méthodes, basées sur différents principes physiques, permettent l'obtention de la température mais avec des conditions d'applications différentes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la microscopie à sonde locale (S_{Th}M) et aux méthodes optiques (Fluorescence et Raman). La microscopie thermique propose des sondes nanométriques avec une résolution spatiale comprise entre 50 et 100 nm. Cependant l'échange de chaleur entre la sonde et l'échantillon est complexe. Les méthodes optiques ne nécessitent pas de calibration particulière, cependant elles sont limitées par la limite de diffraction de la source d'excitation. Pour atteindre l'échelle submicrométrique, des nanoparticules, photoluminescentes ou sensibles à l'effet Raman, sont dispersées sur une surface pour sonder la température. Etant donnée la limite de diffraction des sources d'excitation, les nanoparticules sont excitées par groupe moyennant ainsi la température mesurée sur la zone éclairée. Pour outrepasser la limite de diffraction de la source, deux techniques existent. La première est le microscope optique en champ proche (SNOM), qui, en confinant la source d'excitation sous une pointe AFM, permet d'exciter localement des nanoparticules. Cependant, l'utilisation du SNOM requiert des conditions expérimentales contraignantes (vide poussé) et la cartographie de la température est trop dépendante de la dispersion des nanoparticules. La seconde consiste en la fixation d'une nanoparticule unique sur l'extrémité d'une sonde AFM, ainsi le signal, duquel est calculée la température, correspond à la zone où est positionnée la sonde.

Notre axe de recherche correspond au microcristal unique sur une sonde thermorésistive utilisée en microscopie thermique à sonde locale. Cette méthode nous permet d'obtenir l'information de la température locale provenant d'un microcristal unique et de sonder les propriétés thermiques des matériaux.

Dans le second chapitre nous avons abordé l'aspect théorique de la luminescence et l'application de la technique RIF. Nous avons justifié le choix de la matrice cristalline $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$, du monodopage erbium ainsi que le choix d'une source d'excitation rouge. En effet, l'excitation d'un cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) par un laser rouge, ayant une puissance inférieure à 5 mW, ne provoque pas d'échauffement. Etant donné que l'ion sensible à la longueur d'onde 655 nm est l'ion Erbium, le monodopage est suffisant. Le spectre de luminescence du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) possède une structure en raies fines dont certaines raies dominantes (540 et 549 nm) ont été identifiées comme étant des émissions provenant d'un même multiplet mais de sous-niveaux Stark différents ($^4\text{S}_{3/2}$ (2) et $^4\text{S}_{3/2}$ (1)). Afin d'interpréter ce spectre de luminescence nous avons proposé trois méthodes de détermination des intensités de luminescence. La première se base sur l'intégration de la luminescence du cristal (MI). Avec cette méthode, un seul ratio est utilisable pour la technique RIF : I_H/I_S se basant sur toute la luminescence provenant des multiplets $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. La seconde mesure la hauteur de l'intensité des raies 522, 540 et 549 nm (MHR). La dernière associe à chacune des raies un profil gaussien permettant ainsi la détermination des intensités des raies (522, 540 et 549 nm) déconvoluées du spectre de luminescence (MRD). Les deux méthodes MHR et MRD considèrent les raies individuelles et permettent d'exploiter deux ratios : I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} . Ces trois méthodes ont permis, dans les chapitres 3 et 4, d'interpréter différemment l'information spectrale, le but étant de déterminer la méthode la plus adaptée à la thermométrie par photoluminescence.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié le comportement de la luminescence du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) à différentes températures. Les intensités de luminescence ont été déterminées selon les trois méthodes MI, MHR et MRD. Nous avons pu dans un premier temps estimer la fiabilité des méthodes en comparant les gaps énergétiques déterminés à partir des droites de calibration. La méthode MRD a été la méthode qui a permis d'obtenir les gaps énergétiques les plus proches des valeurs spectroscopiques. Dans un second temps, les sensibilités absolues obtenues à partir de l'étude de la luminescence en fonction de la température ont montré que la méthode MRD était la plus sensible lorsque la réabsorption était négligeable.

Le chapitre quatre fut consacré à l'étude du comportement en température des microcristaux dopé erbium. Nous avons présenté la conception des sondes hybrides et les sondes préparées à partir de quatre microcristaux de tailles différentes (5, 10, 20 et 30 μm). Nous avons utilisé les

trois méthodes décrites dans le chapitre 3 pour déterminer les intensités de fluorescences en fonction de la puissance dissipée par la sonde pour chaque taille de microcristal. Nous avons constaté que l'échauffement ΔT_{Int} , déterminé avec le ratio I_H/I_S (MI), était plus faible que les échauffements ΔT (I_{522}/I_{549} MHR), $\Delta T'$ (I_{522}/I_{540} MHR), ΔT_{Dec} (I_{522}/I_{549} MRD) et $\Delta T'_{\text{Dec}}$ (I_{522}/I_{540} MRD), quelle que soit la taille du microcristal étudié. Nous avons aussi constaté que l'écart entre les échauffements ΔT et $\Delta T'$ augmentait avec l'augmentation de la puissance dissipée, avec $\Delta T' > \Delta T$ indépendamment de la taille du microcristal. Les résultats ont montré que l'écart entre les échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{\text{Dec}}$ était négligeable et que ces deux échauffements étaient toujours compris entre $\Delta T'$ et ΔT , l'échauffement $\Delta T'$ étant le plus proche des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{\text{Dec}}$. Quel que soit le ratio utilisé ou la méthode utilisée pour déterminer les intensités, l'échauffement du microcristal est croissant avec la diminution en taille des microcristaux. Enfin, nous avons constaté que l'échauffement des microcristaux de 5 et 10 μm est semblable quel que soit la méthode de détermination des intensités ou le ratio appliqué. Nous avons montré que le capteur de température doit avoir une dimension inférieure ou égale à 10 μm pour que la température mesurée par RIF soit au plus près de la température locale. Puisque les échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{\text{Dec}}$, respectivement calculés par la technique RIF avec les ratios I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} (la méthode MRD), sont égaux, cela implique alors que la méthode MRD est la méthode la plus fiable pour la détermination des intensités des raies de luminescence.

Dans le dernier chapitre nous avons testé la sonde hybride sur un microsystème actif. Ce microsystème est composé de neuf fils conducteurs de diamètre 350 nm et espacés de 800 nm recouvert par une couche de SiO_2 d'une épaisseur d'environ un micromètre. Nous avons utilisé la méthode MHR et les ratios I_{522}/I_{549} et I_{522}/I_{540} car la méthode MRD, bien que plus sensible et plus fiable, nécessite un temps de calcul élevé ce qui est difficilement compatible avec l'imagerie. Nous avons pu mesurer le profil en température du microsystème et estimer son échauffement global de surface entre 1.5 et 4.5 K supérieur à la température ambiante. Sur le profil, neuf pics de température espacés par une distance moyenne de 1,17 μm ont été détectés correspondant aux positions subsurfaciques des fils du microsystème. Nous en avons déduit que la sonde hybride était sensible à de faibles échauffements et que sa résolution pour la mesure de la température est de l'ordre de l'espacement entre les fils du microsystème, soit 800 nm, alors que le microcristal est de 5 μm .

Ce travail de thèse a montré que la sonde hybride peut mesurer la température locale et qu'elle est sensible au contraste thermique. L'amélioration des performances de la sonde hybride est possible. Nous pourrions utiliser un nouvel instrument à sonde locale pour la mesure de la conductivité thermique et la mesure de la température. Pour cela, il faudrait un microscope thermique où la sonde est fixe et l'échantillon est mobile. Ce microscope thermique permettrait aussi la synchronisation entre les mouvements de l'échantillon et l'enregistrement des spectres. Un objectif de microscope équiperait cet instrument afin d'augmenter la quantité de photoluminescence enregistrée par le spectromètre. Nous pourrions alors utiliser un nanocristal dopé erbium afin d'améliorer la résolution spatiale. Il faudrait aussi automatiser la méthode MRD afin d'avoir une température fiable du nanocristal avec une bonne sensibilité à la température.

Optimisée de la sorte, la sonde hybride pourrait mesurer finement le contraste en conductivité thermique et la température d'un échantillon. Cette sonde permettrait de fournir des résultats quantitatifs quant aux propriétés thermiques d'un échantillon, tel qu'un circuit intégré nanométrique du domaine de la nanoélectronique, ou encore d'une structure en nanotubes de carbones utilisée dans le domaine de l'aérospatiale.

Chapitre Annexes

Chapitre Annexes

Annexe 1 : Synthèse du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	181
Annexe 2 : Détermination des niveaux et sous-niveaux Stark du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	183
A2.1. Spectre de transmission	183
A2.2. Spectres à 25K	184
A2.3. Spectres à 100K	189
A2.4. Spectre à 77K.....	191
A2.5. Spectre à température ambiante	194
A2.6. Résumé des énergies des sous-niveaux Stark.....	195
Annexe 3 : Reconstitution du spectre vert du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à partir des transitions possibles dans la zone de luminescence verte du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})	196
A3.1 Transitions possibles.....	196
A3.2 Application de la méthode MRD en considérant toutes les transitions possibles	198
Annexe 4 : Application des trois méthodes de mesure des intensités (MI, MHR et MRD) au cristal de CaF_2 (9% Er^{3+}) et application de la technique RIF à des microcristaux de CaF_2 (9 % Er^{3+}) individuellement collés sur des sonde thermorésistive en Wollaston	201
A4.1 Etude du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+})	201
A4.1.1 Spectres de transmissions du CaF_2 (9% Er^{3+}).....	201
A4.1.2 Spectre de luminescence de CaF_2 (9% Er^{3+}) excité par une diode centrée à 655 nm, étude de la variation des intensités de luminescence en fonction de la température	202
A4.1.3 Sensibilité absolue du CaF_2	207
A4.2 Etude de la luminescence de microcristaux en fonction de la puissance dissipée par une sonde thermorésistive en Wollaston	208
Références	211

Annexe 1 : Synthèse du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) a été synthétisé par le Pr Jean-Pierre Jouart, à l'université de Reims.

La synthèse de ce cristal a été obtenue avec la méthode de Bridgman. Selon cette méthode, le matériau de base sous forme de poudre, est chargé dans un creuset de nature approprié qui est ensuite placé en position vertical dans le four où il est porté à une température légèrement supérieure au point de fusion du matériau. Le matériau est ensuite refroidi progressivement, le refroidissement et donc la cristallisation commence à l'extrémité inférieure du creuset.

L'application stricte de la méthode Bridgman consiste à déplacer le creuset contenant la poudre dans un four où règne un gradient de température sous atmosphère de diazote desséchée¹. Le professeur Jouart a choisi de faire construire un four capable de modifier son gradient de température à l'aide d'un dispositif de thermorégulation permettant au creuset de rester fixe dans le four. Cette méthode permet donc au creuset de rester immobile et ce qui ne perturbe pas la cristallisation et favorise l'obtention d'un monocristal (figure A1.1).

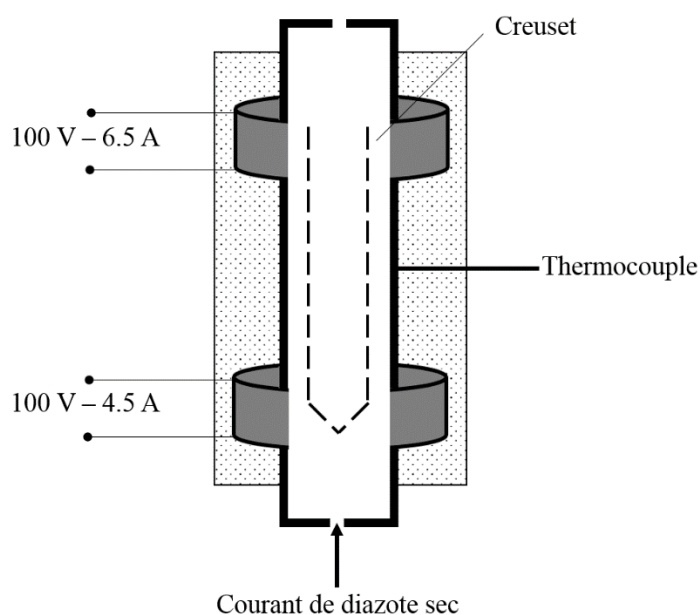


Figure A1.1 : Schéma du four utilisé pour la synthèse du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+})

Le four est constitué de deux enroulements en fil de Kanthal noyés dans un matériau réfractaire. Les plans dans lesquels sont disposés les enroulements sont à la perpendiculaire de l'axe du creuset. Le revêtement l'intérieur du four est en silimanite. La partie supérieure est alimentée par un courant de 6.5 A sous une tension de 100 V, et la partie inférieure est alimentée par un

courant de 4.5 A sous une tension de 100 V.). Le gradient de température au sein du four est de 20 °C/cm.

La synthèse du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) commence par la synthèse d'un cristal de CdF_2 ultra pur. Pour cela, le creuset, en graphite (figure A1.2), est chargé par une poudre de CdF_2 , de marque Ventron, qualité ultra-pure, puis le four est porté à une température de 1100 °C, la température de fusion du CdF_2 est de 1072 °C². Une fois cette température atteinte, la régulation du four s'enclenche de sorte que la température baisse jusqu'à 1000°C en 24 heures. Suite à cela, l'alimentation du four s'arrête et la température décroît naturellement jusqu'à la température ambiante. Afin d'obtenir un cristal ultra-pur, l'opération est répétée une dizaine de fois.

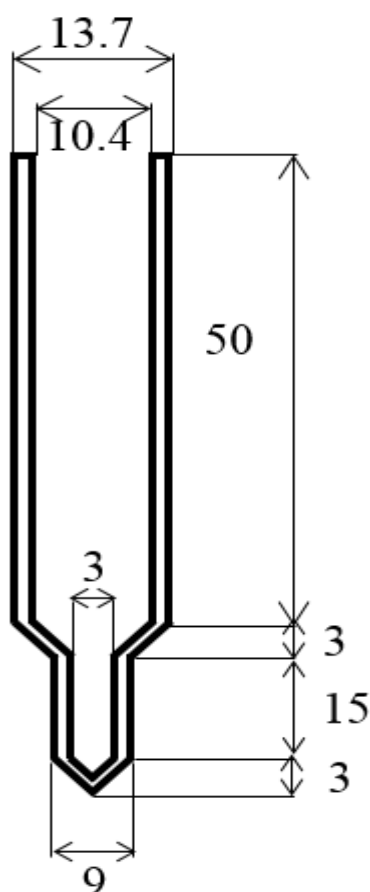


Figure A1.1 : Schéma du creuset utilisé pour la synthèse des cristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+})

Pour obtenir le cristal mixte, le cristal de CdF_2 ultra-pur est broyé, ajouté au creuset auquel on ajoute la quantité de SrF_2 en poudre (MERCK Suprapur) et de la poudre de ErF_3 ultrapure en quantité stoechiométrique pour obtenir un cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}). L'opération pour obtenir ce cristal est la même que celle pour obtenir le CdF_2 .

Annexe 2 : Détermination des niveaux et sous-niveaux Stark du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Dans cette annexe nous nous intéresserons à la détermination des énergies de quelques sous-niveaux Stark des niveaux de la couche $4f^n$ de l'erbium trivalent dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$. Une connaissance fine des énergies des niveaux et sous-niveaux Stark est primordiale pour deux raisons : la première est la connaissance des mécanismes et des énergies en jeu dans le processus d'upconversion provoqué par une excitation laser aux alentours de 652 nm, la seconde est la composition potentielle du spectre d'émission utilisé pour la mesure de température.

A2.1. Spectre de transmission

Le spectre de transmission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) a été enregistré avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9 à température ambiante. Ce spectre nous permet d'identifier quelques niveaux du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) et de donner leur énergie approximative (Figure A2.1 et Tableau A2.1).

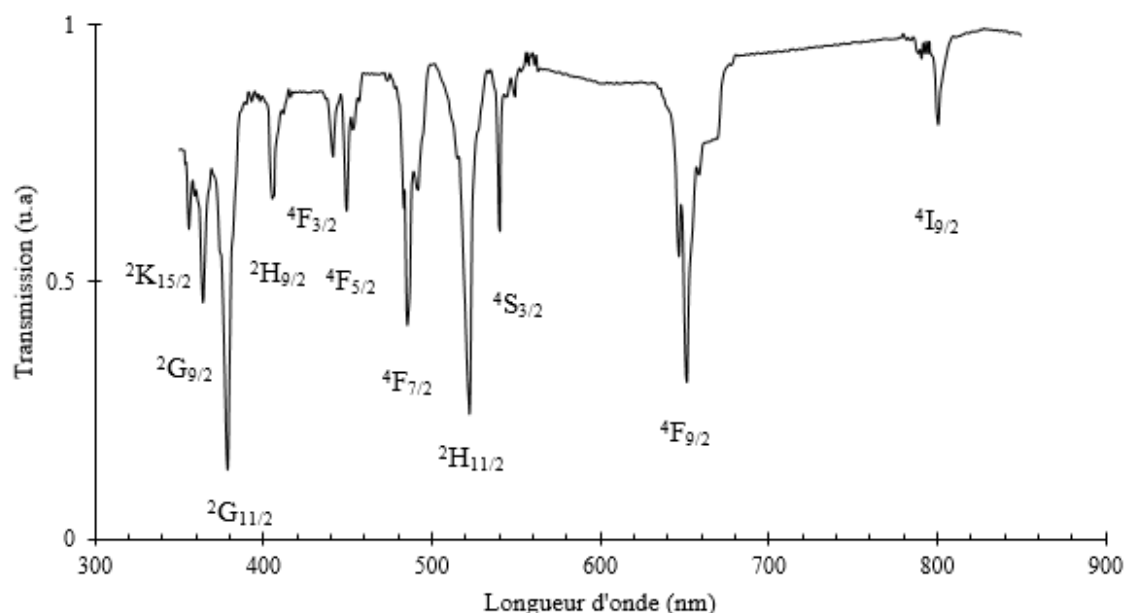


Figure A2.1 : Spectre de transmission du cristal massif de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dans la région spectrale 350-850 nm enregistré à température ambiante par un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9

Niveau Stark	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$^4S_{3/2}$	$^2H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	$^4F_{5/2}$	$^4F_{3/2}$	$^2H_{9/2}$	$^4G_{11/2}$	$^2G_{9/2}$	$^2K_{15/2}$
Energie (cm ⁻¹)	12477	15345	18491	19135	20550	22232	22645	24649	26378	27412	28098

Tableau A2.1 : Energie approximative de quelques niveaux de la couche $4f_n$ de l'Erbium trivalent dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) déterminés à partir du spectre de transmission du $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante mesuré avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9 entre 350 et 850 nm.

Ce spectre de transmission permet d'établir un premier tableau avec les énergies approximatives de quelques niveaux de la couche $4f_n$ de l' Er^{3+} dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$. Très incomplet, ce tableau sera complété dans la suite de cette annexe à l'aide de plusieurs spectres d'émission à basse température mais aussi à température ambiante ainsi qu'un spectre d'absorption à 77 K.

A2.2. Spectres à 25K

Les spectres suivants sont effectués à une température de 25K, avec une excitation à environ 800nm, soit environ 12500 cm⁻¹. Une excitation à cette longueur d'onde permet le peuplement de $^4S_{3/2}$ par une double absorption des photons 800nm. ($^4I_{15/2} \Rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{9/2} \sim ^4I_{13/2}$, $^4I_{13/2} \Rightarrow ^2H_{11/2}$, $^2H_{11/2} \sim ^4S_{3/2}$).

La basse température permet le peuplement du sous-niveau n_1 de $^4S_{3/2}$ sans autoriser le peuplement des sous-niveaux supérieurs ($kT < 18\text{cm}^{-1}$). Nous supposons donc que les raies, les plus intenses, proviennent d'une transition radiative à partir du sous-niveau $^4S_{3/2}(1)$. Ces spectres ont été enregistrés au laboratoire LAAS de Toulouse par M. Zhang Xiao.

Le pic le plus énergétique correspond à la transition $^4S_{3/2} (1)$ vers $^4I_{15/2} (1)$ (0cm⁻¹). Nous pouvons donc estimer l'énergie de $^4S_{3/2} (1)$ à 18380 cm⁻¹. Notons que nous observons une très faible émission aux alentours de 18490 cm⁻¹. Cette émission plus énergétique que celle attribuée à la transition radiative de $^4S_{3/2} (1) \Rightarrow ^4I_{15/2} (1)$ correspond à une transition provenant de $^4S_{3/2} (2)$. Nous traiterons cette transition avec un spectre d'émission enregistré dans des conditions expérimentales différentes permettant sa mise en évidence.

Les autres émissions observées permettent de déterminer les énergies des sous-niveaux de $^4I_{15/2}$ par soustraction.

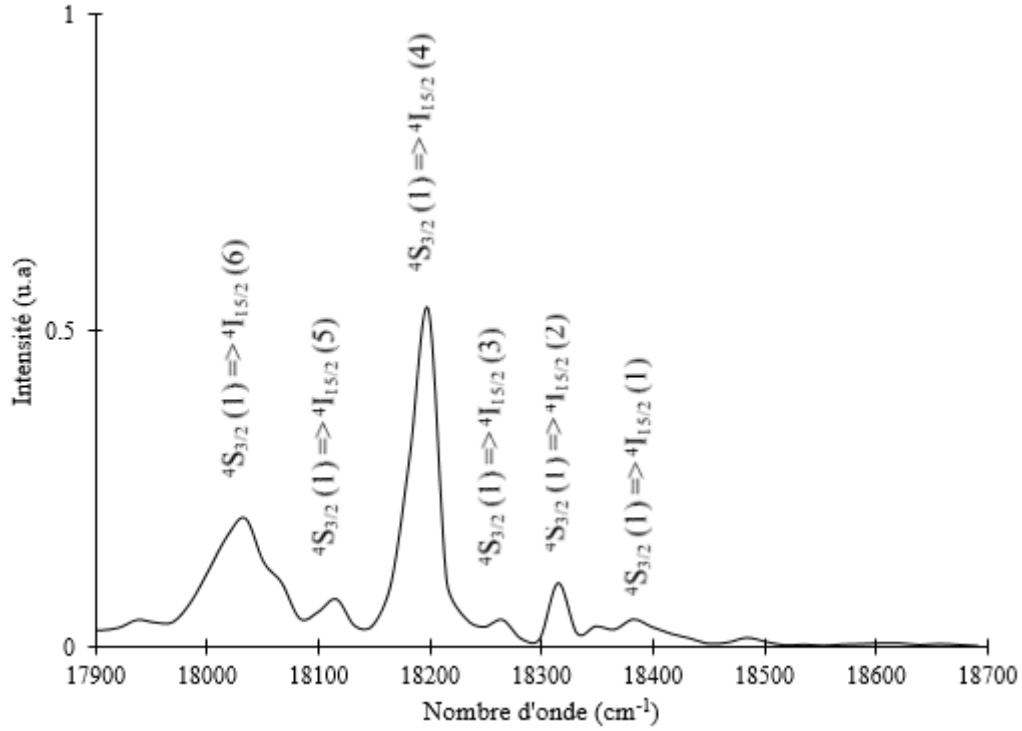


Figure A2.2 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 17900 et 18700 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.

$E(^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)) = 18380 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4\text{I}_{15/2}(1)) = 0 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(2)) = 18339 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4\text{I}_{15/2}(2)) = 41 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(3)) = 18273 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4\text{I}_{15/2}(3)) = 107 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(4)) = 18204 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4\text{I}_{15/2}(4)) = 176 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(5)) = 18118 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4\text{I}_{15/2}(5)) = 262 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4\text{S}_{3/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(6)) = 18038 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4\text{I}_{15/2}(6)) = 342 \text{ cm}^{-1}$

En peuplant le niveau $^4\text{S}_{3/2}$ à basse température nous observons des transitions radiatives entre 18000 et 18500 cm^{-1} . Ces émissions sont les plus énergétiques et permettent d'identifier le premier sous-niveau Stark de $^4\text{S}_{3/2}$ ($^4\text{S}_{3/2}(1) = 18380 \text{ cm}^{-1}$). Par désexcitation radiative sur les sous-niveaux de $^4\text{I}_{15/2}$ nous pouvons identifier les sous-niveaux du niveau fondamental.

Les émissions les moins énergétiques dans la gamme 1520-1640 nm sont détectées. Elles mettent en évidence des transitions radiatives entre les niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$.

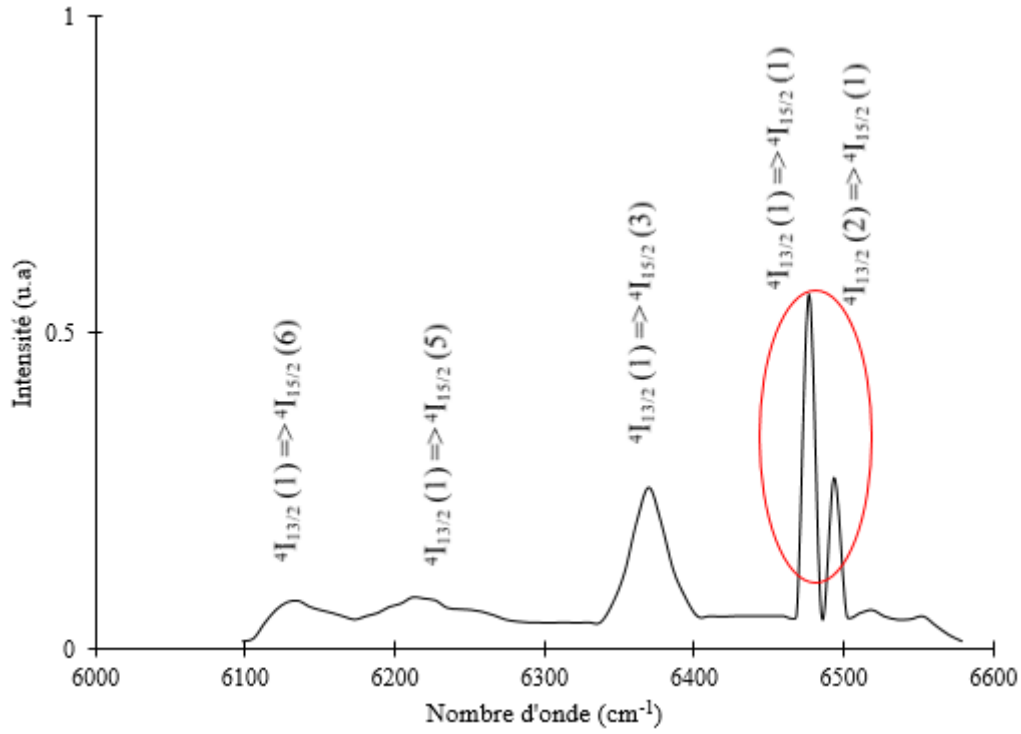


Figure A2.3 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 6000 et 6600 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.

Les deux transitions les plus énergétiques permettent de mettre en évidence deux sous-niveaux Stark de $^4\text{I}_{13/2}$. En effet les deux transitions sont proches en énergie (différence de 18 cm^{-1}), la température de 25 K permet le peuplement de $^4\text{I}_{13/2}$ (2) à partir de $^4\text{I}_{13/2}$ (1) s'ils sont séparés d'un gap inférieur ou égal à 18 cm^{-1} ce qui est le cas sur le spectre ci-dessus.

$$E(^4\text{I}_{13/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)) = 6476 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4\text{I}_{13/2}(1)) = 6476 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^4\text{I}_{13/2}(2) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)) = 6494 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4\text{I}_{13/2}(2)) = 6494 \text{ cm}^{-1}$$

Les trois dernières transitions confirment l'énergie de $^4\text{I}_{13/2}$ (1) sur les sous-niveaux de $^4\text{I}_{15/2}$ (2, 3 et 4) préalablement déterminés.

$$E(^4\text{I}_{13/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(3)) = 6366 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4\text{I}_{13/2}(1)) = 6473 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^4\text{I}_{13/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(5)) = 6217 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4\text{I}_{13/2}(1)) = 6479 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^4\text{I}_{13/2}(1) \Rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(6)) = 6135 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4\text{I}_{13/2}(1)) = 6477 \text{ cm}^{-1}$$

Des transitions entre 11500 et 12000 cm^{-1} sont détectées. Grace au spectre dans la gamme 6100-6600 cm^{-1} nous avons pu identifier les deux premiers sous-niveaux de $^4\text{I}_{13/2}$. Sachant que

l'excitation à 800 nm permet dans un premier temps de peupler le niveau $^4S_{3/2}$, une transition entre $^4S_{3/2}$ (1) et $^4I_{13/2}$ (1) serait dans cette gamme de longueur d'onde. ($18380 - 6476 = 11904 \text{ cm}^{-1}$).

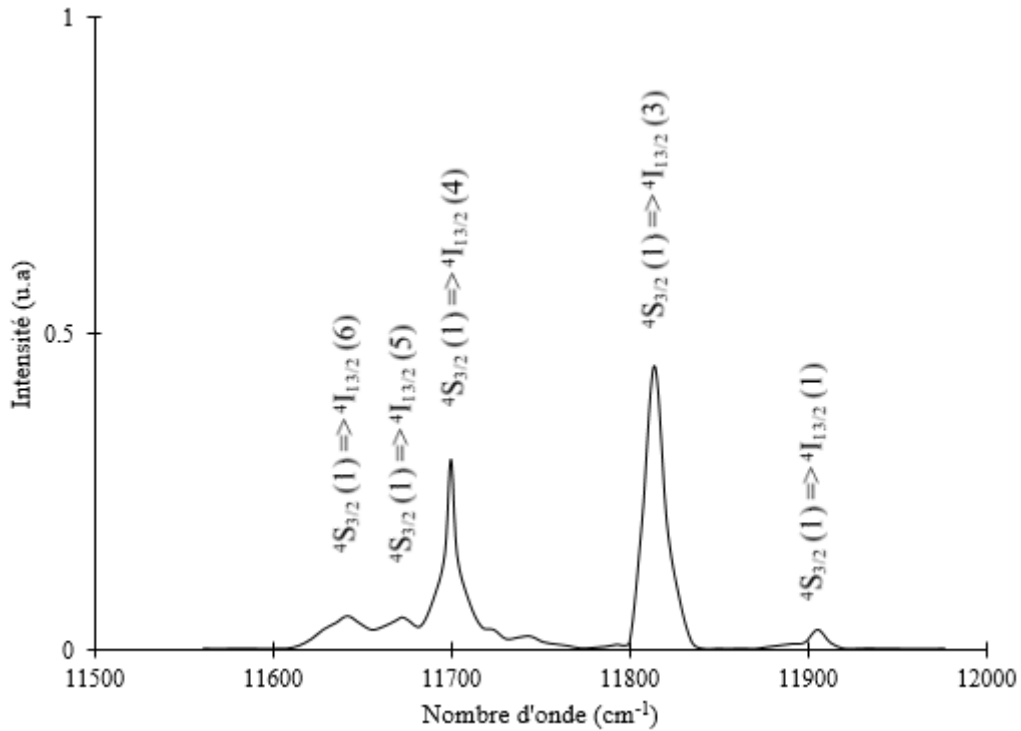


Figure A2.4 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 11500 et 12000 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm.

La transition la plus énergétique correspond exactement au gap entre $^4I_{13/2}$ (1) et $^4S_{3/2}$ (1) (env. 11905 cm^{-1}).

Les quatre autres transitions ont pour énergie 11807, 11700, 11673 et 11639 cm^{-1} . Aucune de ces transitions ne correspond à la transition $^4S_{3/2}$ (1) vers $^4I_{13/2}$ (2) (env. 11886 cm^{-1}).

Si l'on considère les transitions présentes sur ce spectre comme étant les transitions de $^4S_{3/2}$ (1) vers $^4I_{13/2}$ (1, 3, 4, 5 et 6), nous obtenons les énergies suivantes pour les sous-niveaux 1, 3, 4, 5, 6 de $^4I_{13/2}$.

$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(1)) = 11905 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4I_{13/2}(1)) = 6475 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(3)) = 11807 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4I_{13/2}(3)) = 6573 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(4)) = 11699 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4I_{13/2}(4)) = 6681 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(5)) = 11672 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4I_{13/2}(5)) = 6708 \text{ cm}^{-1}$
$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(6)) = 11639 \text{ cm}^{-1}$	$E(^4I_{13/2}(6)) = 6741 \text{ cm}^{-1}$

Les différentes énergies obtenues pour $^4I_{13/2}$ (1) sont très proches, nous obtenons en moyenne une énergie de 6476 cm^{-1} pour ce sous-niveau Stark de $^4I_{13/2}$. En considérant l'énergie de $^4I_{13/2}$ (2) déterminée grâce au spectre d'émission entre 6000 et 6600 cm^{-1} nous avons pu déterminer l'énergie de six sous-niveaux Stark de $^4I_{13/2}$.

Le dernier spectre à 25 K met en évidence des émissions entre 8000 et 8300 cm^{-1} . Ce spectre met en évidence les transitions entre $^4S_{3/2}$ et $^4I_{11/2}$.

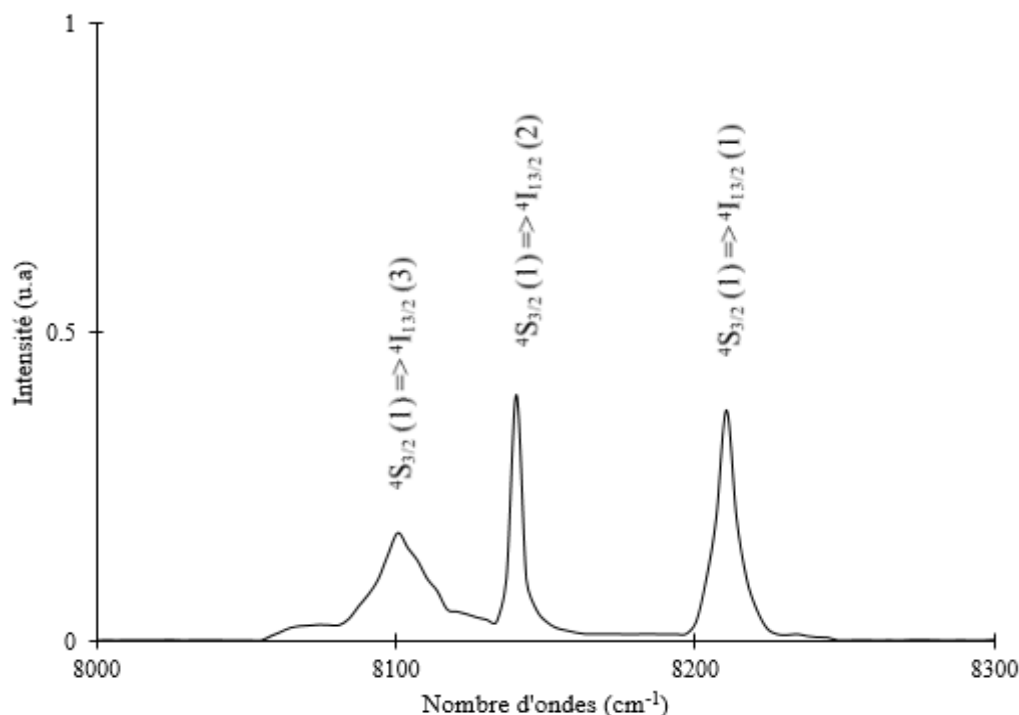


Figure A2.5 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 8000 et 8300 cm^{-1} à $T=25\text{K}$ excité par un laser centré à 800nm .

Trois transitions sont visibles. Les énergies sont 8207 , 8140 et 8098 cm^{-1} . Si l'on considère les transitions présentes sur ce spectre comme étant les transitions de $^4S_{3/2}$ (1) vers $^4I_{11/2}$ (1, 2 et 3) nous obtenons les énergies suivantes pour les sous-niveaux 1, 2 et 3 de $^4I_{11/2}$.

$$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{11/2}(1)) = 8207 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4I_{11/2}(1)) = 10173 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{11/2}(2)) = 8140 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4I_{11/2}(2)) = 10240 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^4S_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{11/2}(3)) = 8098 \text{ cm}^{-1} \quad E(^4I_{11/2}(3)) = 10282 \text{ cm}^{-1}$$

Les spectres à 25 K ont permis de déterminer l'énergie de quelques sous-niveaux Stark de la couche $4f_n$ de l' Er^{3+} dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$: $^4\text{I}_{15/2}(1,2,3,4,5,6)$, $^4\text{I}_{13/2}(1,2,3,4,5,6)$, $^4\text{I}_{11/2}(1,2,3)$ ainsi que l'énergie du premier sous-niveau de $^4\text{S}_{3/2}$.

A2.3. Spectres à 100K

Deux spectres à 100K ont été enregistrés dans notre laboratoire. En se basant sur les sous-niveaux Stark $^4\text{I}_{13/2}(1,2,3,4,5,6)$ et $^4\text{I}_{11/2}(1,2,3)$ préalablement déterminés, ces spectres à 100K permettent de déterminer finement plusieurs sous niveaux : $^2\text{P}_{3/2}(1,2)$, $^2\text{H}_{9/2}(1)$ mais aussi $^4\text{S}_{3/2}(2)$.

Ces spectres ont tous été effectués sous une excitation à 652,3 nm (env. 15330 cm^{-1}) avec un laser à colorant. Les spectres ont été enregistrés avec un monochromateur Jobin-Yvon M25.

Autour de 450 nm, le spectre de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) présente des raies de photoluminescence. Ces raies correspondent aux transitions entre sous-niveaux de $^2\text{P}_{3/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$.

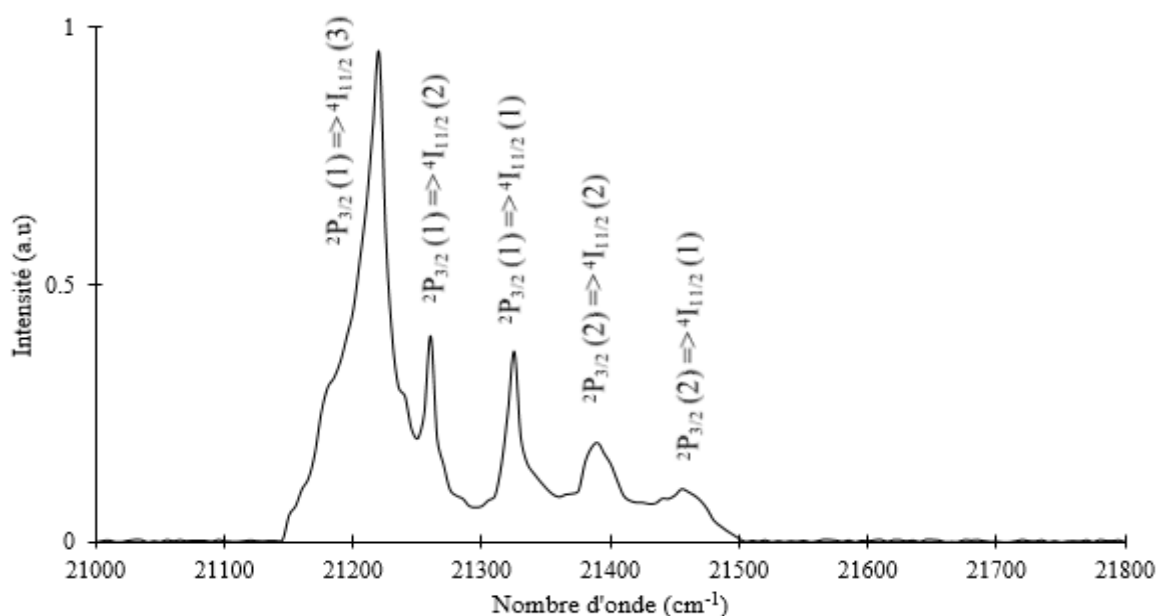


Figure A2.6 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 21000 et 21800 cm^{-1} à $T=100\text{K}$ excité par un laser centré à 652 nm.

Cinq transitions sont identifiables sur ce spectre. Les énergies sont 21220, 21260, 21327, 21387 et 21455 cm^{-1} . Si l'on considère les transitions présentes sur ce spectre comme étant les transitions de $^2\text{P}_{3/2}(1,2)$ vers $^4\text{I}_{11/2}(1, 2, 3)$:

$$\begin{aligned}
E(^2P_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{11/2}(3)) &= 21220 \text{ cm}^{-1} & E(^2P_{3/2}(1)) &= 31502 \text{ cm}^{-1} \\
E(^2P_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{11/2}(2)) &= 21260 \text{ cm}^{-1} & E(^2P_{3/2}(1)) &= 31500 \text{ cm}^{-1} \\
E(^2P_{3/2}(1) \Rightarrow ^4I_{11/2}(1)) &= 21327 \text{ cm}^{-1} & E(^2P_{3/2}(1)) &= 31500 \text{ cm}^{-1}
\end{aligned}$$

On en déduit donc $E(^2P_{3/2}(1)) = 31500 \text{ cm}^{-1}$.

$$\begin{aligned}
E(^2P_{3/2}(2) \Rightarrow ^4I_{11/2}(2)) &= 21387 \text{ cm}^{-1} & E(^2P_{3/2}(2)) &= 31627 \text{ cm}^{-1} \\
E(^2P_{3/2}(2) \Rightarrow ^4I_{11/2}(1)) &= 21455 \text{ cm}^{-1} & E(^2P_{3/2}(2)) &= 31628 \text{ cm}^{-1}
\end{aligned}$$

On en déduit donc $E(^2P_{3/2}(2)) = 31627 \text{ cm}^{-1}$. D'après la valeur de l'énergie de $^2P_{3/2}(2)$ déterminée, la raie correspondant à la transition $^2P_{3/2}(2) \Rightarrow ^4I_{11/2}(3)$ est centré à 21346 cm^{-1} . Cette raie n'est cependant pas discernable sur ce spectre.

Le dernier spectre à 100K a été enregistré entre 534 et 564 nm. Ce spectre met en évidence les transitions de $^4S_{3/2}(1, 2)$ vers $^4I_{15/2}(1, 2, 3, 4, 5, 6)$ mais aussi les transitions de $^2H_{9/2}(1)$ vers $^4I_{13/2}(4, 5, 6)$.

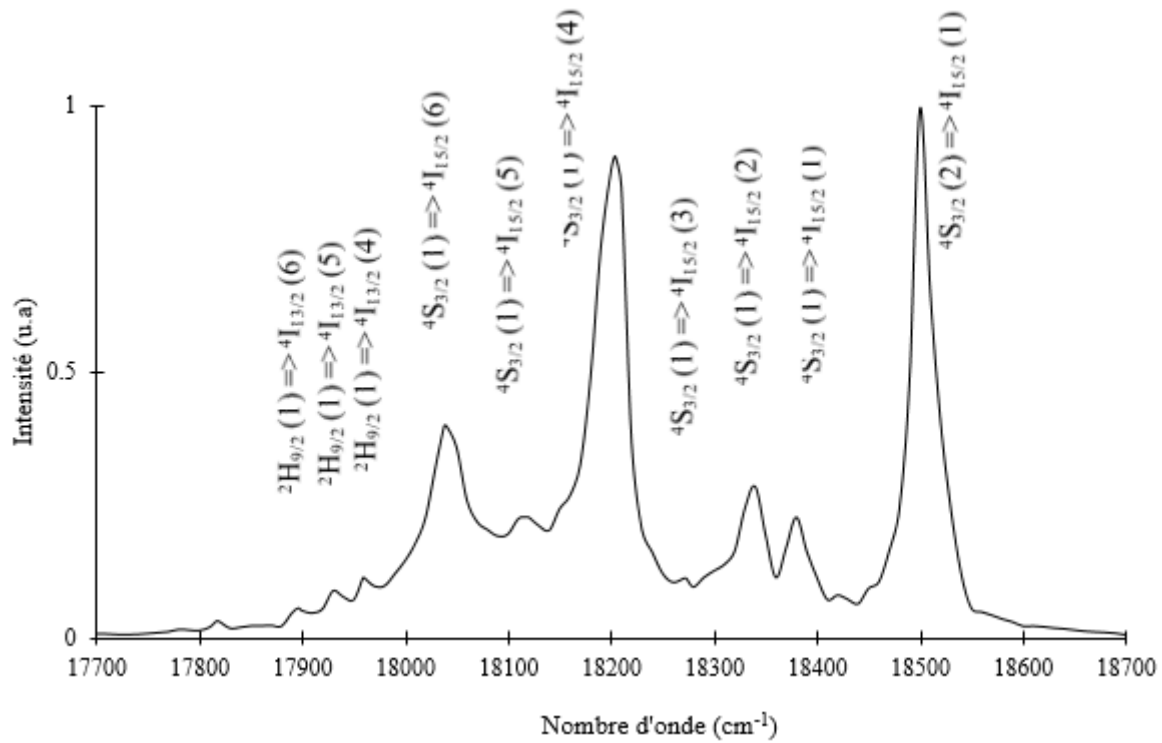


Figure A2.7 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 17700 et 18700 cm^{-1} à $T=100\text{K}$ excité par un laser centré à 652 nm.

Dans la même zone, sur le spectre d'émission effectué à 25K avec une excitation de 800 nm nous pouvions voir une très faible émission à 18490 nm. Sur ce spectre à 100 K elle est clairement identifiable et a une énergie de 18500 cm⁻¹.

Nous identifions les raies aux alentours de 17900 cm⁻¹ comme provenant de ²H_{9/2} vers ⁴I_{13/2}.

$$E(^2H_{9/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(4)) = 17957 \text{ cm}^{-1} \quad E(^2H_{9/2}(1)) = 24638 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^2H_{9/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(5)) = 17930 \text{ cm}^{-1} \quad E(^2H_{9/2}(1)) = 24638 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^2H_{9/2}(1) \Rightarrow ^4I_{13/2}(6)) = 17896 \text{ cm}^{-1} \quad E(^2H_{9/2}(1)) = 24635 \text{ cm}^{-1}$$

Ce dernier spectre à 100 K permet de mettre en évidence avec certitude l'énergie d'un sous-niveau de ²H_{9/2} (en moyenne $E(^2H_{9/2}(1)) = 24637 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que l'énergie du sous-niveau ⁴S_{3/2} (2) ($E(^4S_{3/2}(2)) = 18500 \text{ cm}^{-1}$).

Les spectres à 100 K ont permis de déterminer l'énergie de quelques sous-niveaux Stark de la couche ⁴f_n de l'Er³⁺ dans Cd_{0.7}Sr_{0.3}F₂ : ²P_{3/2} (1 et 2), ²H_{9/2} (1) et ⁴S_{3/2} (2).

A2.4. Spectre à 77K

Un spectre d'émission a été enregistré dans la zone 14600-15600 cm⁻¹. Ce spectre a été effectué dans notre laboratoire à 77K excité avec un laser à colorant centré à 15330 cm⁻¹. Ce spectre a pour but de déterminer les énergies des sous-niveaux de ⁴F_{9/2}, ce niveau est celui sur lequel l'upconversion du Cd_{0.7}Sr_{0.3}F₂ (4% Er³⁺) par un laser rouge est initiée.

Ce spectre est très riche en raie. L'excitation laser étant dans la gamme de longueur d'onde du spectre d'émission, elle est présente sur le spectre. Trois sous-niveaux Stark de ⁴F_{9/2} sont déterminables avec ce spectre, les sous-niveaux 1, 2, et 4.

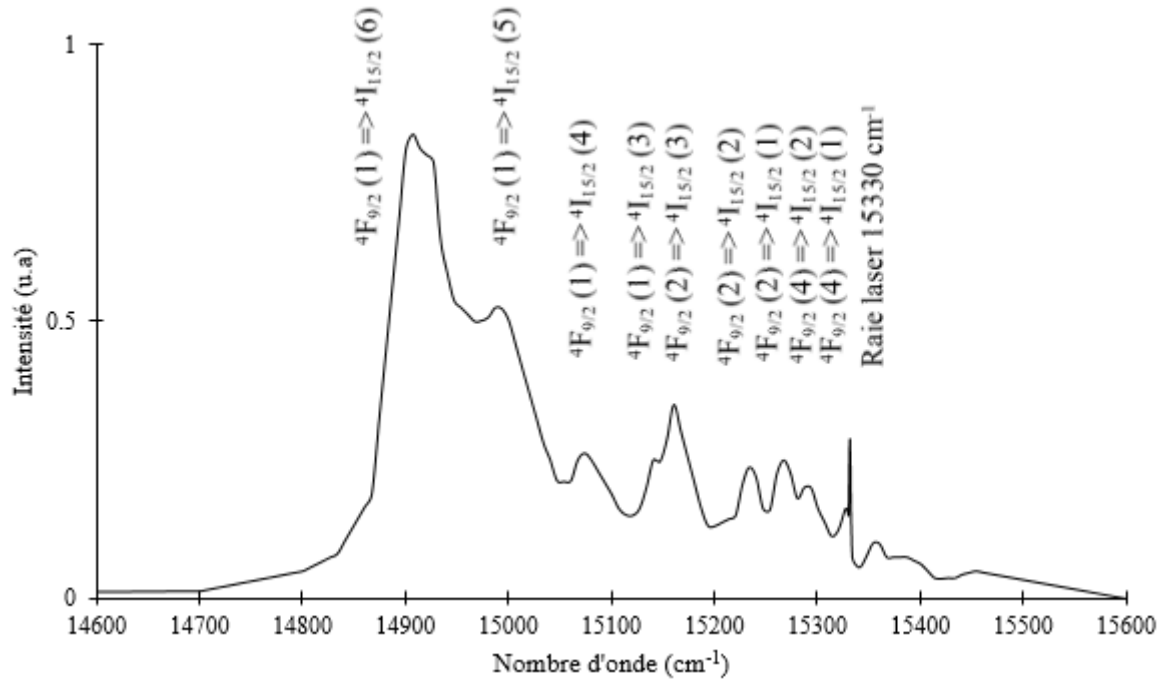


Figure A2.8 : Spectre d'émission du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) entre 14600 et 15600 cm^{-1} à $T=77$ K excité par un laser à colorant centré à 652 nm.

$E(4F_{9/2}(1) \Rightarrow 4I_{11/2}(6)) = 14906 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(1) = 15248 \text{ cm}^{-1}$
$E(4F_{9/2}(1) \Rightarrow 4I_{11/2}(5)) = 14986 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(1) = 15248 \text{ cm}^{-1}$
$E(4F_{9/2}(1) \Rightarrow 4I_{11/2}(4)) = 15074 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(1) = 15250 \text{ cm}^{-1}$
$E(4F_{9/2}(1) \Rightarrow 4I_{11/2}(3)) = 15143 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(1) = 15250 \text{ cm}^{-1}$

On en déduit donc $E(4F_{9/2}(1) = 15249 \text{ cm}^{-1}$.

$E(4F_{9/2}(2) \Rightarrow 4I_{11/2}(3)) = 15168 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(2) = 15267 \text{ cm}^{-1}$
$E(4F_{9/2}(2) \Rightarrow 4I_{11/2}(2)) = 15228 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(2) = 15269 \text{ cm}^{-1}$
$E(4F_{9/2}(2) \Rightarrow 4I_{11/2}(1)) = 15267 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(2) = 15267 \text{ cm}^{-1}$

On en déduit donc $E(4F_{9/2}(2) = 15268 \text{ cm}^{-1}$.

$E(4F_{9/2}(4) \Rightarrow 4I_{11/2}(2)) = 15290 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(2) = 15331 \text{ cm}^{-1}$
$E(4F_{9/2}(4) \Rightarrow 4I_{11/2}(1)) = 15328 \text{ cm}^{-1}$	$E(4F_{9/2}(2) = 15328 \text{ cm}^{-1}$

On en déduit donc $E(4F_{9/2}(4) = 15329 \text{ cm}^{-1}$.

Notons que nous attribuons l'énergie 15329 cm^{-1} à $^4F_{9/2}(4)$ alors que la logique l'attribuerait à $^4F_{9/2}(3)$. Ceci s'explique par une seconde mesure un peu particulière qui permet de définir directement les sous-niveaux de $^4F_{9/2}$ avec une précision moindre (Figure A2.9). Cette figure représente la variation de l'intensité de l'émission à 14906 cm^{-1} ($^4F_{9/2}(1) \Rightarrow ^4I_{15/2}(6)$) en fonction de la longueur d'onde du laser excitateur avec une température identique à celle du spectre d'émission.

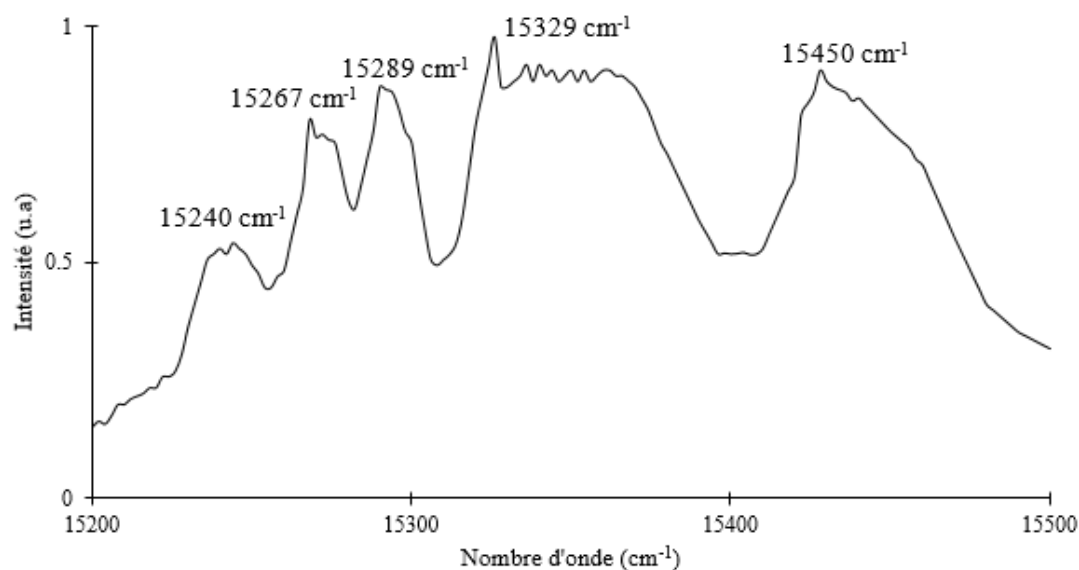


Figure A2.9 : Variation de l'intensité de la raie d'émission d'énergie 14906 cm^{-1} correspondant à la transition $^4F_{9/2}(1) \Rightarrow ^4I_{15/2}(6)$, en fonction de la variation de la longueur d'onde du laser à colorant ($15200 - 15500\text{ cm}^{-1}$) à une température de 77K.

Pour cette mesure, nous avons uniquement mesuré la variation de l'intensité de l'émission 14906 cm^{-1} (la plus intense provenant de $^4F_{9/2}(1)$) en faisant varier la longueur d'onde du laser à colorant. Lorsque la longueur d'onde du laser correspond à l'énergie d'un sous-niveau Stark de $^4F_{9/2}$, les photons sont absorbés. Quelque soit le sous-niveau $^4F_{9/2}(n)$ absorbant, le peuplement de $^4F_{9/2}(1)$ est possible soit par absorption résonante soit par désexcitation non-radiative des sous-niveaux supérieurs. L'émission depuis $^4F_{9/2}(1)$ est donc toujours possible ce qui permet la mesure présentée dans la Figure A2.9. Cette figure est à mi-chemin entre un spectre d'absorption et un spectre d'émission.

Les énergies de l'excitatrice, auxquelles les émissions à 14906 cm^{-1} ont été les plus fortes, ont été représentées sur la Figure A2.9. Nous constatons que les énergies déterminées avec ce spectre d'absorption correspondent avec celles déterminées avec le spectre d'émission. Nous

pouvons avec ce spectre déterminer les sous-niveaux $^4F_{9/2}(3)$ et $^4F_{9/2}(5)$, d'énergies respectives 15289 et 15450 cm^{-1} , ce qui était difficile avec le spectre de la Figure A2.8.

Les spectres d'émission et d'absorption à 77 K ont permis de déterminer toutes les énergies des sous-niveaux de $^4F_{9/2}$.

A2.5. Spectre à température ambiante

Dans cette annexe, nous présentons un dernier spectre à température ambiante ($T=300\text{K}$) sur la gamme de nombre d'onde 17700-19300 cm^{-1} dont l'excitation est centrée à 652 nm. Ce spectre est bien plus complexe que les spectres à basse température, beaucoup de transitions radiatives se superposent, cependant ce spectre permet de mettre en évidence les transitions provenant de $^2H_{11/2}$ (Figure A2.10). Ne disposant pas de source d'excitation pour déterminer un à un les sous-niveaux de $^2H_{11/2}$, nous nous limiterons à ce spectre pour identifier l'énergie du sous-niveau de $^2H_{11/2}$ que nous utilisons pour la mesure de la température.

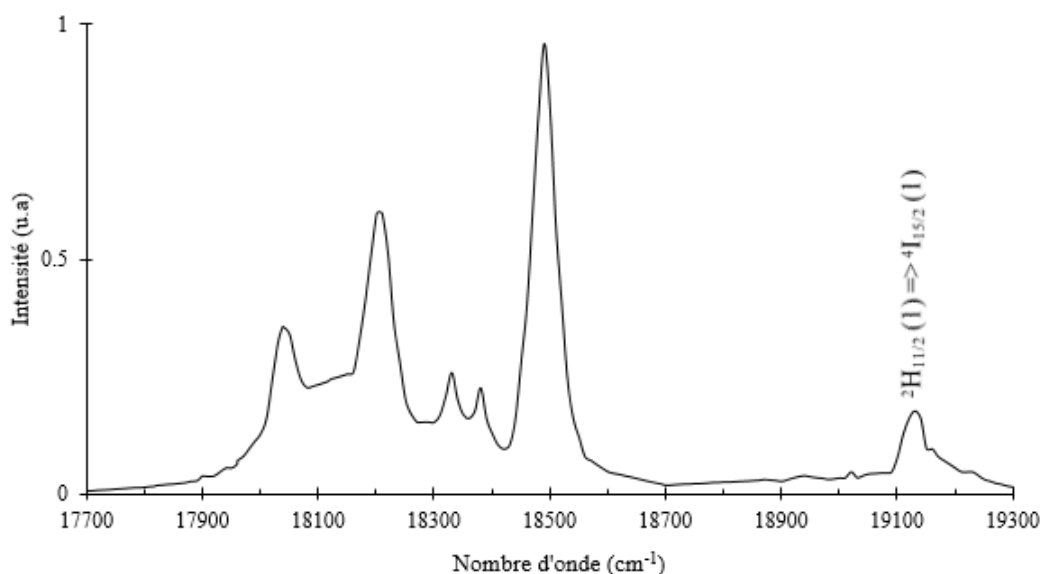


Figure A2.10 : Spectre d'émission du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à 300K dans la gamme 17700-19300 cm^{-1} excité par un laser à colorant à 652 nm.

Nous avons vu avec la Figure A2.1 que l'absorption la plus importante, permettant le peuplement de $^2H_{11/2}$, était aux alentours de 19135 cm^{-1} . Ici, par identification de l'émission la plus intense de $^2H_{11/2}$, nous estimons que l'énergie de $^2H_{11/2} (1)$ vaut 19130 cm^{-1} .

A2.6. Résumé des énergies des sous-niveaux Stark

Les énergies de quelques multiplets de l'erbium trivalent dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4%) ainsi que quelques-uns de leurs sous-niveaux, dont la détermination est décrite dans cette annexe, sont reportés dans le Tableau A2.2.

Multiplets de l'Erbium	Energie des sous niveaux Stark (cm^{-1})
$^4\text{I}_{15/2}$	0 41 107 176 262 342
$^4\text{I}_{13/2}$	6476 6494 6573 6681 6708 6739
$^4\text{I}_{11/2}$	10173 10240 10282
$^4\text{I}_{9/2}$	12477
$^4\text{F}_{9/2}$	15250 15267 15289 15329 15450
$^4\text{S}_{3/2}$	18380 18500
$^2\text{H}_{11/2}$	19130
$^4\text{F}_{7/2}$	20550
$^4\text{F}_{5/2}$	22232
$^4\text{F}_{3/2}$	22645
$^2\text{H}_{9/2}$	24637
$^4\text{G}_{11/2}$	26378
$^2\text{G}_{9/2}$	27412
$^2\text{K}_{15/2}$	28098
$^2\text{P}_{3/2}$	31500 31628

Tableau A2.2 : Energie des sous-niveaux Stark des multiplets $^{2S+1}\text{L}_J$ de l'ion Er^{3+} dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

Annexe 3 : Reconstitution du spectre vert du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) à partir des transitions possibles dans la zone de luminescence verte du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+})

A3.1 Transitions possibles

A partir du tableau A2.2 présenté dans l'annexe 2, il est possible de déterminer toutes les transitions possibles au sein de la couche $4f^n$ de l' Er^{3+} dans le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$. Il y a 483 transitions possibles, dont 29 dans la gamme de longueur d'onde 500-580 nm. Ces 29 transitions sont répertoriées ci-dessous.

- De $^2\text{P}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{9/2}$ (1) de longueur d'onde 525.68 nm
- De $^2\text{P}_{3/2}$ (2) vers $^4\text{I}_{9/2}$ (1) de longueur d'onde 522.17 nm
- De $^2\text{K}_{15/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{11/2}$ (1) de longueur d'onde 557.88 nm
- De $^2\text{K}_{15/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{11/2}$ (2) de longueur d'onde 559.97 nm
- De $^2\text{K}_{15/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{11/2}$ (3) de longueur d'onde 561.29 nm
- De $^2\text{H}_{9/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{13/2}$ (1) de longueur d'onde 550.63 nm
- De $^2\text{H}_{9/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{13/2}$ (2) de longueur d'onde 551.18 nm
- De $^2\text{H}_{9/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{13/2}$ (3) de longueur d'onde 553.59 nm
- De $^2\text{H}_{9/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{13/2}$ (4) de longueur d'onde 556.92 nm
- De $^2\text{H}_{9/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{13/2}$ (5) de longueur d'onde 557.76 nm
- De $^2\text{H}_{9/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{13/2}$ (6) de longueur d'onde 558.72 nm
- De $^2\text{H}_{11/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (1) de longueur d'onde 522.74 nm
- De $^2\text{H}_{11/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (2) de longueur d'onde 523.86 nm
- De $^2\text{H}_{11/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (3) de longueur d'onde 525.68 nm
- De $^2\text{H}_{11/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (4) de longueur d'onde 527.59 nm
- De $^2\text{H}_{11/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (5) de longueur d'onde 530.00 nm
- De $^2\text{H}_{11/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (6) de longueur d'onde 532.26 nm
- De $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (1) de longueur d'onde 544.07 nm
- De $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (2) de longueur d'onde 545.29 nm
- De $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (3) de longueur d'onde 547.26 nm
- De $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (4) de longueur d'onde 549.33 nm
- De $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (5) de longueur d'onde 551.94 nm
- De $^4\text{S}_{3/2}$ (1) vers $^4\text{I}_{15/2}$ (6) de longueur d'onde 554.39 nm

- De $^4S_{3/2}$ (2) vers $^4I_{15/2}$ (1) de longueur d'onde 540.54 nm
- De $^4S_{3/2}$ (2) vers $^4I_{15/2}$ (2) de longueur d'onde 541.74 nm
- De $^4S_{3/2}$ (2) vers $^4I_{15/2}$ (3) de longueur d'onde 543.69 nm
- De $^4S_{3/2}$ (2) vers $^4I_{15/2}$ (4) de longueur d'onde 545.73 nm
- De $^4S_{3/2}$ (2) vers $^4I_{15/2}$ (5) de longueur d'onde 548.31 nm
- De $^4S_{3/2}$ (2) vers $^4I_{15/2}$ (6) de longueur d'onde 550.72 nm

Le spectre de fluorescence du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) est présenté en trait pointillé dans la figure A3.1. Le dispositif expérimental ayant permis l'enregistrement de ce spectre est décrit dans le chapitre 3. Nous avons superposés au spectre les transitions possibles dans la zone spectrale de luminescence verte.

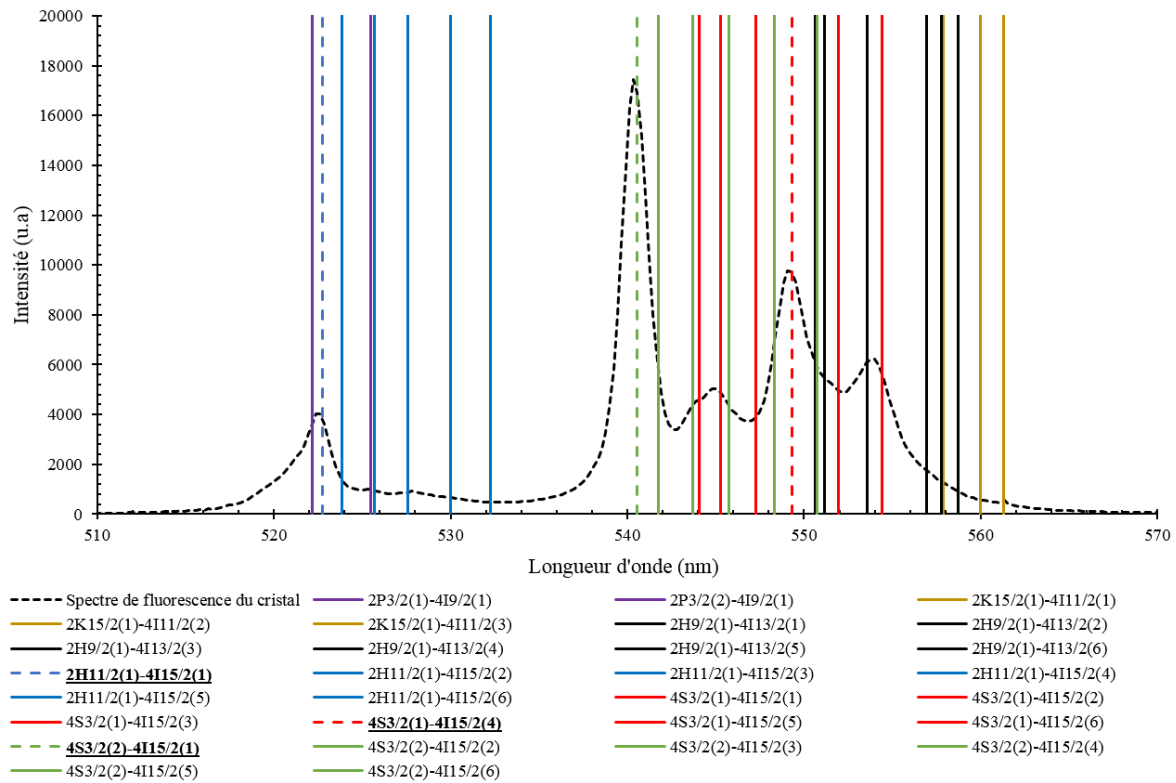


Figure A3.1 : Spectre d'émission du cristal de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$ (4% Er^{3+}) à température ambiante et transitions radiatives possibles dans la gamme de longueur d'onde du spectre de fluorescence du cristal dopé Erbium.

- En violet sont représentées les transitions du des sous-niveaux de $^2P_{3/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{9/2}$.

- En jaune sont représentées les transitions du sous-niveau de $^2K_{15/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{11/2}$.
- En noir les transitions du sous-niveau de $^2H_{9/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{13/2}$.
- En bleu sont représentées les transitions du sous-niveau de $^2H_{11/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{15/2}$.
- En rouge sont représentées les transitions depuis $^4S_{3/2} (1)$ vers les sous-niveaux de $^4I_{15/2}$.
- En vert sont représentées les transitions depuis $^4S_{3/2} (2)$ vers les sous-niveaux de $^4I_{15/2}$.

Les transitions en pointillés sont celles utilisées pour la détermination de la température par la technique RIF (522.8, 540.5 et 549.3 nm).

A3.2 Application de la méthode MRD en considérant toutes les transitions possibles

Dans le chapitre 2 la méthode de mesure des intensités par des profils gaussiens adaptés à chacune des raies est présentée (MRD). Nous exploitons cette méthode en utilisant six profils gaussiens, trois pour les raies 522, 540 et 549 nm, et les trois derniers pour représenter les transitions mineures proches des raies d'intérêts. Nous avons procédé, à titre comparatif, à la déconvolution de spectre à température ambiante du microcristal de 10 μm (sonde B) en utilisant les 29 profils gaussiens représentant les 29 transitions possibles.

Le code couleur est identique à celui de la figure A3.1 :

- En violet sont représentées les transitions du des sous-niveaux de $^2P_{3/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{9/2}$.
- En jaune sont représentées les transitions du sous-niveau de $^2K_{15/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{11/2}$.
- En noir les transitions du sous-niveau de $^2H_{9/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{13/2}$.
- En bleu sont représentées les transitions du sous-niveau de $^2H_{11/2}$ vers les sous-niveaux de $^4I_{15/2}$.
- En rouge sont représentées les transitions depuis $^4S_{3/2} (1)$ vers les sous-niveaux de $^4I_{15/2}$.
- En vert sont représentées les transitions depuis $^4S_{3/2} (2)$ vers les sous-niveaux de $^4I_{15/2}$.

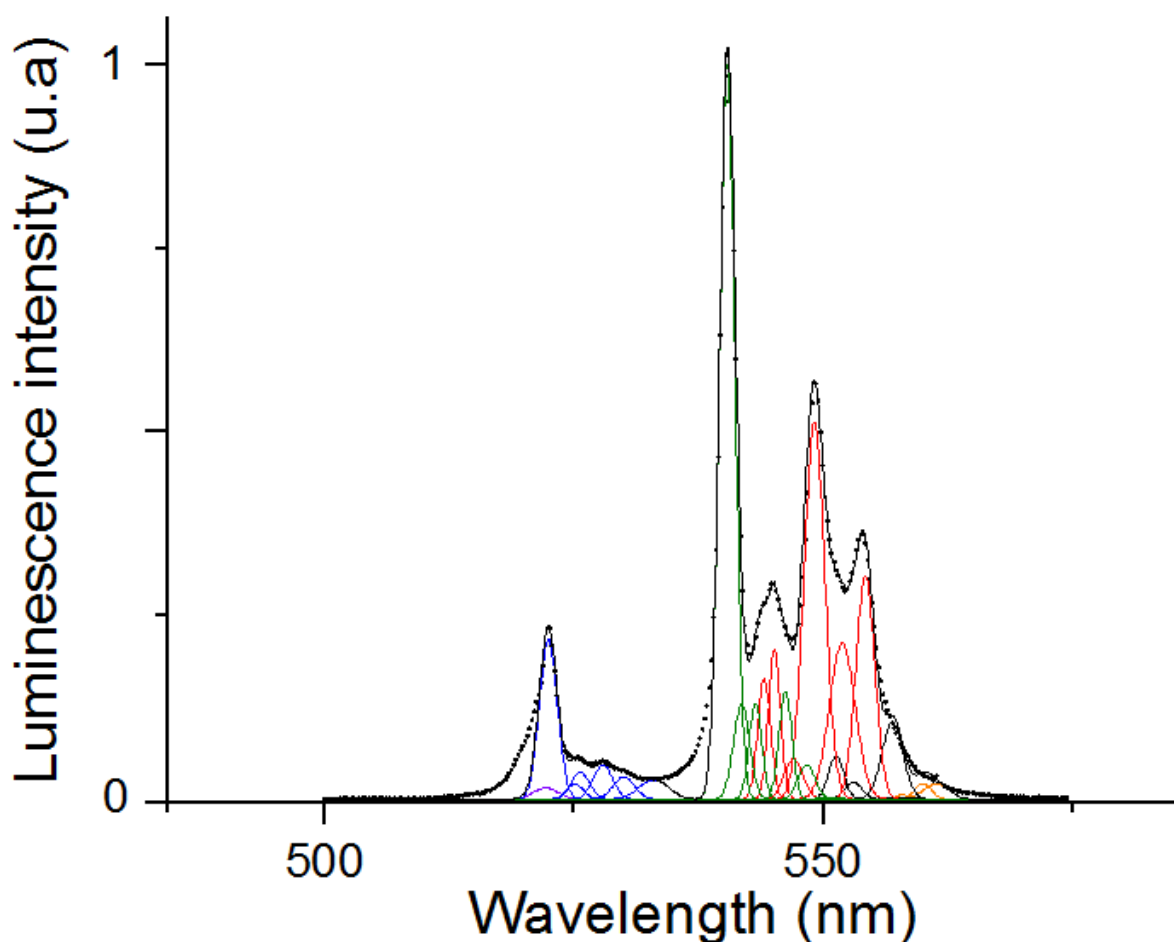


Figure A3.2 : En pointillés noirs, spectre d'émission d'un microcristal de 10 μm à température ambiante excité par une diode laser émettant à 655 nm. Reconstitution du spectre expérimental (tiret noir) avec 29 profils gaussiens adaptés aux 29 transitions possibles dans la zone de luminescence verte.

Notons premièrement que le fit entre valeurs expérimentales et valeurs simulées est meilleur pour le modèle à 29 gaussiennes ($R^2 = 0.985$) que le fit avec le modèle à six gaussienne ($R^2 = 0.971$).

Deuxièmement, les transitions ont des contributions différentes, par exemple, la transition $^4P_{3/2} (1) - ^4I_{9/2} (1)$ est présente alors que la transition $^4P_{3/2} (2) - ^4I_{9/2} (1)$ est négligée.

Troisièmement, avec ce modèle à 29 profils gaussiens, les intensités des profils adaptés aux raies 522, 540 et 549 nm sont très proches des intensités des profils adaptés aux raies 522, 540 et 549 nm obtenues avec le modèle à 6 profils. Les valeurs des intensités sont reportées dans le tableau A3.1.

Modèle (nb profils) /Raie (nm)	6	29	% de différence
522	4767	4820	1.1
540	19141	19150	0.04
549	13390	13385	0.04

Tableau A3.1 : Intensités des profils adaptés aux raies 522, 540 et 549 nm en fonction du modèle choisi et différence relative entre les valeurs.

Bien qu'il y ait une différence plus importante concernant les profils adaptés à la raie 522 nm (1.1 % pour les profils à 522 contre 0.04% pour les profils à 540 et 549 nm), le modèle à 6 profils gaussiens est une bonne approximation. L'intensité de la raie 522 nm, avec le modèle à 6 profils est sous-estimée par rapport au modèle à 29 profils gaussien. Cette sous-estimation de l'intensité du profil à 522 nm engendre une sous-estimation des températures T_{Dec} et T'_{Dec} sans altérer la concordance des deux températures.

Annexe 4 : Application des trois méthodes de mesure des intensités (MI, MHR et MRD) au cristal de CaF_2 (9% Er^{3+}) et application de la technique RIF à des microcristaux de CaF_2 (9 % Er^{3+}) individuellement collés sur des sonde thermorésistive en Wollaston

Nous nous sommes intéressés à un nouveau cristal le CaF_2 (9 %). Ce cristal a une luminescence plus intense que celle du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}), ce qui présente un intérêt majeur notamment pour l'application de thermométrie avec des microcristaux de faible dimension.

Nous présenterons dans cette annexe l'étude du CaF_2 (9% Er^{3+}) comme présenté dans les chapitres 3 et 4 pour le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}).

A4.1 Etude du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+})

Nous étudierons dans cette sous partie les propriétés optique du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}), ce ses propriétés optique et de la variation des intensités (MI, MHR, MRD) de la luminescence de ce cristal avec la température. Ce cristal n'a pas fait l'objet d'une étude spectroscopique poussée comme présenté pour le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) dans l'annexe 2. Nous ne connaissons donc pas ses multiplets et ses sous-niveaux Stark.

A4.1.1 Spectres de transmissions du CaF_2 (9% Er^{3+})

Nous présentons deux spectres de transmission du CaF_2 (9 % Er^{3+}), dont l'épaisseur du cristal est de 1 mm, correspondant à deux zones, la zone 500-600 et la zone 600-700. La zone 500-600 décrit la transmission de ce cristal de CaF_2 (9 % Er^{3+}) aux alentours du spectre de luminescence verte de ce cristal. La zone 600-700 décrit la transmission de ce cristal de CaF_2 (9 % Er^{3+}) aux alentours de l'émission de la diode centrée à 655 nm, utilisé par le montage présenté dans le chapitre 3.

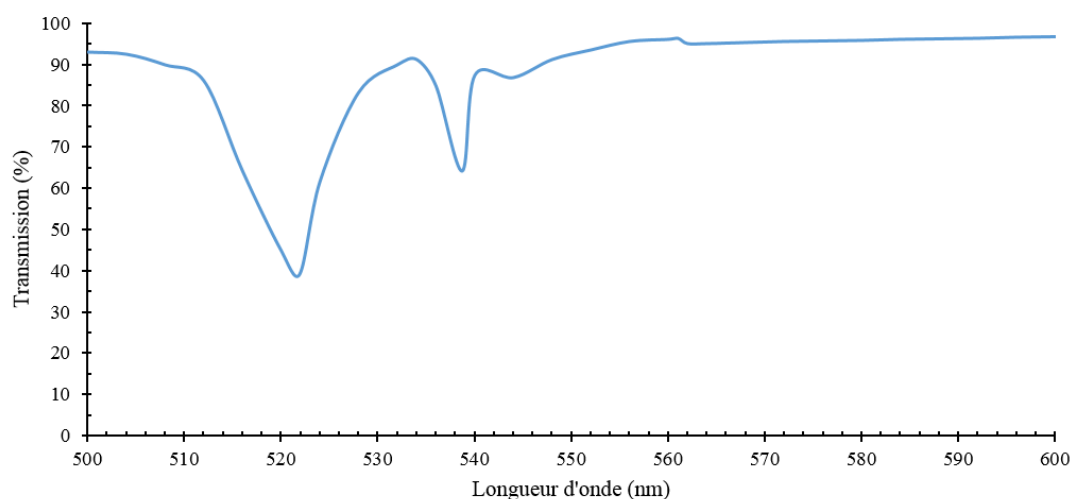


Figure A4.1 : Spectre de transmission du CaF_2 (9 % Er^{3+}) dans la zone 500-600 nm.

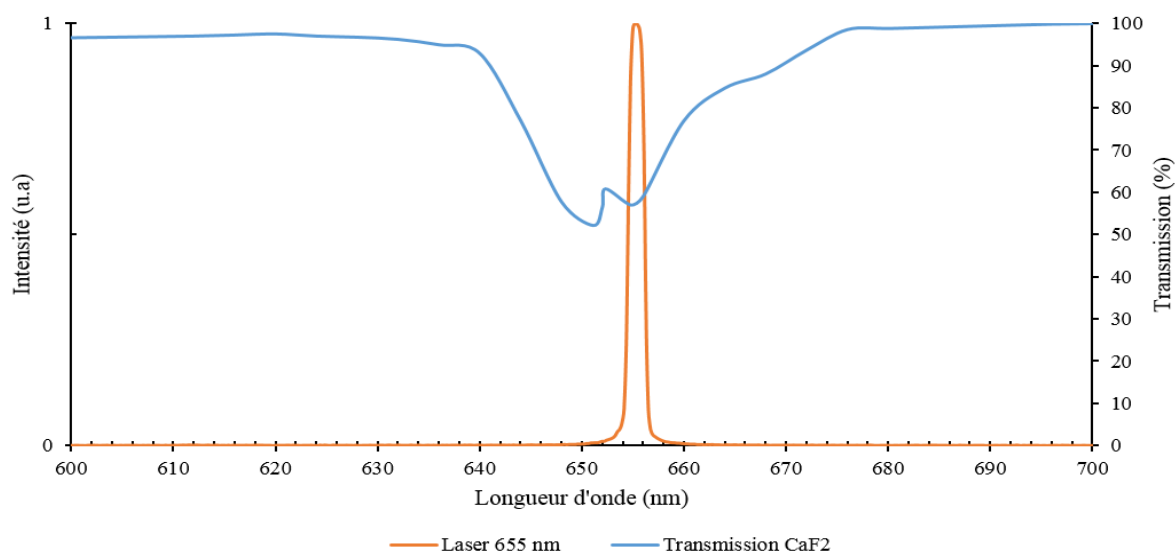


Figure A4.2 : Spectre de transmission du CaF_2 (9 % Er^{3+}) dans la zone 600-700 nm en bleu. Emission diode laser 655 nm en orange.

L'absorption à 655 nm est plus forte pour le cristal de CaF_2 (9% Er^{3+}) (60 %) que l'absorption du cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) (30 %). Cette forte absorption fait du cristal de CaF_2 (9 % Er^{3+}) un bon candidat pour l'up-conversion avec cette diode centrée à 655 nm de faible puissance (4 mW).

A4.1.2 Spectre de luminescence de CaF_2 (9% Er^{3+}) excité par une diode centrée à 655 nm, étude de la variation des intensités de luminescence en fonction de la température

Nous avons enregistré les variations de la luminescence du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}), avec le montage expérimental présenté dans le chapitre 3, sans réabsorption, de 25 °C à 140 °C (figure A4.3).

Nous proposons de mesurer la variation des intensités de luminescence selon les trois méthodes de mesures des intensités, la méthode MHR (figure 4.4), la méthode MI (figure 4.5) et la méthode MRD (figure 4.6).

- Nous appliquons la méthode MHR aux deux raies fines distinguables, les raies 522 et 540 nm, il est impossible de procéder à un second ratio avec les raies 522 et 549 nm, comme pour le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}), car la raie 549 nm n'est pas suffisamment fine.

- Nous appliquons la méthode MI aux deux zones d'émission, la zone 510-533 nm, identifiée par analogie comme étant les émissions de luminescence provenant de $^2\text{H}_{11/2}$, et la zone 533-580 nm, identifiée par analogie comme étant les émissions de luminescence provenant de $^4\text{S}_{3/2}$.

- Nous appliquons la méthode MRD avec le modèle 6 profils gaussiens, centrés à 522, 530, 540, 545, 549 et 556 nm. Il est possible avec cette méthode de vérifier la variation de deux ratios, les ratios I_{522}/I_{540} et I_{522}/I_{549} .

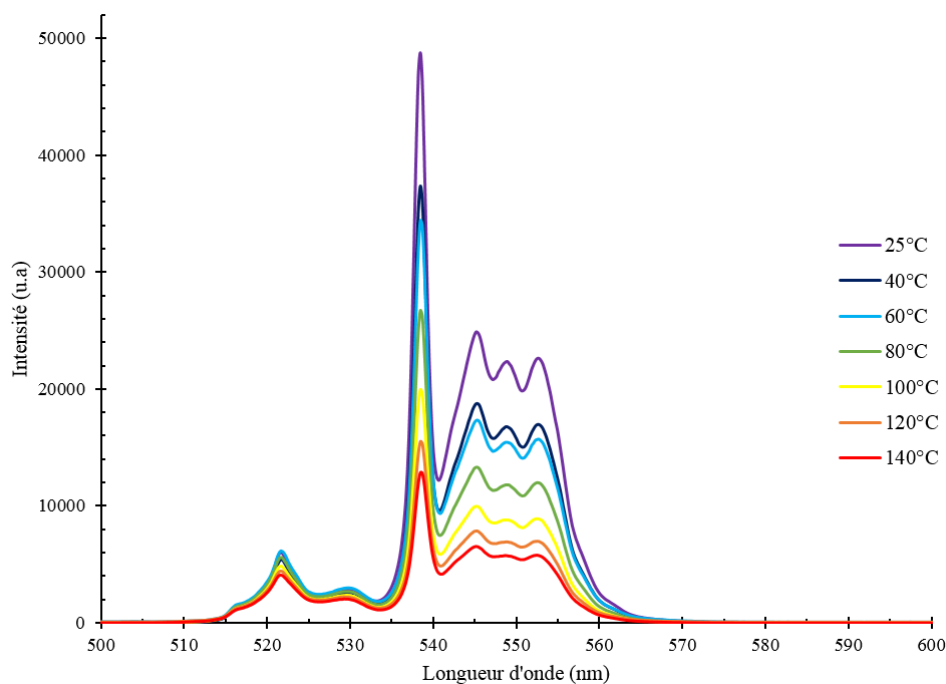


Figure A4.3 : Variation de la luminescence du spectre d'émission d'un cristal massif de CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW, en fonction de la température.

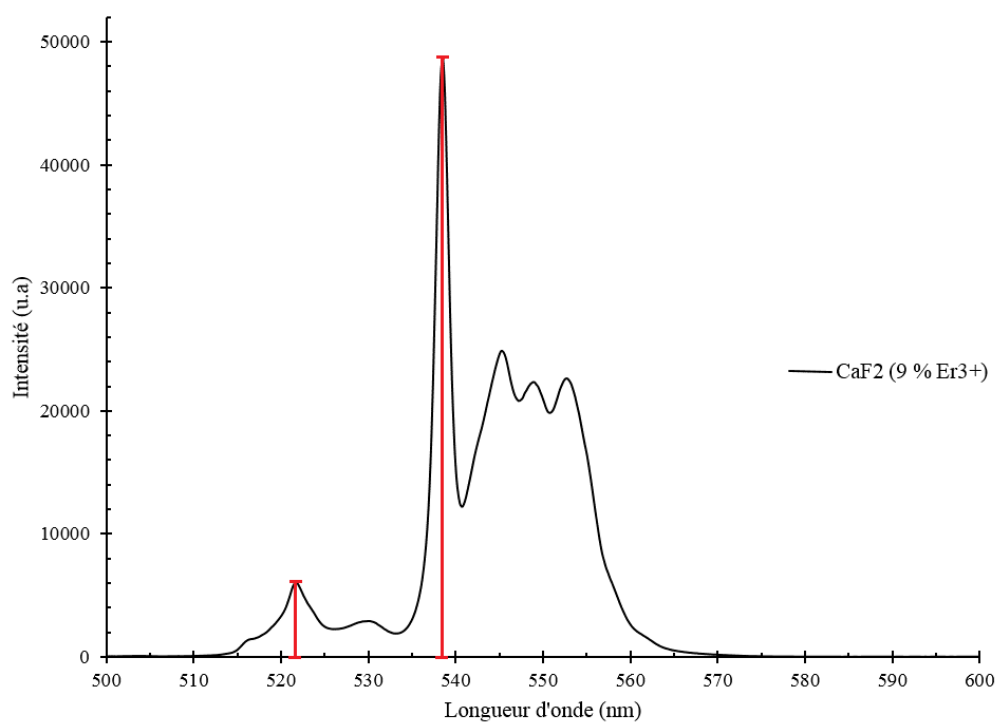


Figure A4.4 : Application de la méthode MHR au spectre d'émission d'un cristal CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW.

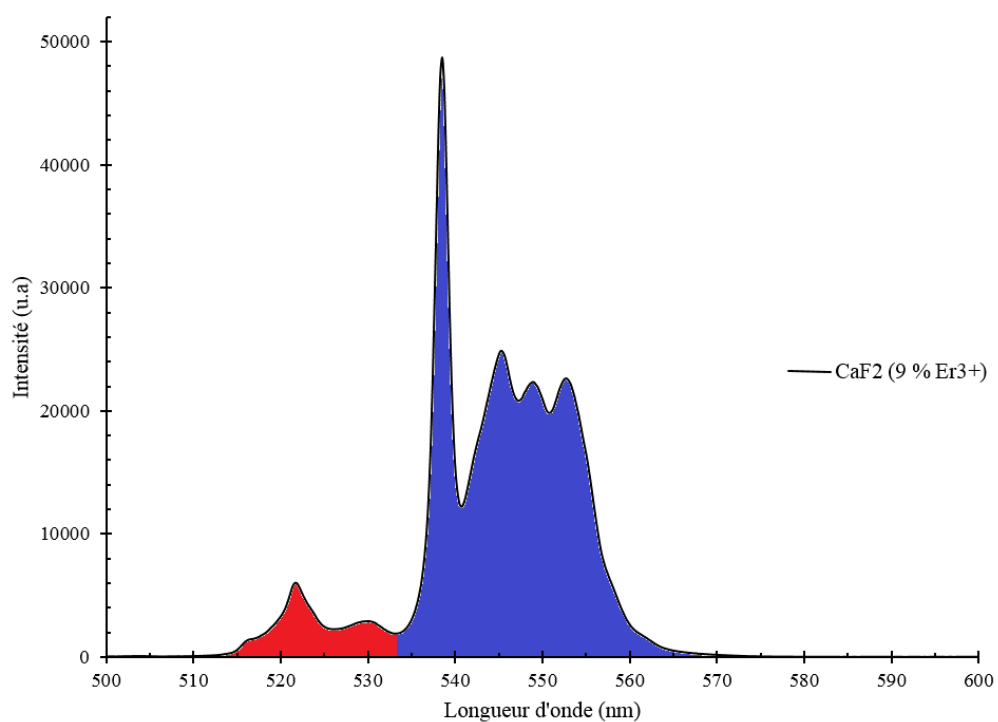


Figure A4.5 : Application de la méthode MI au spectre d'émission d'un cristal CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW. En rouge l'émission de $^2\text{H}_{11/2}$ de 510 à 533 nm, en bleu l'émission de $^4\text{S}_{3/2}$ de 533 à 580 nm.

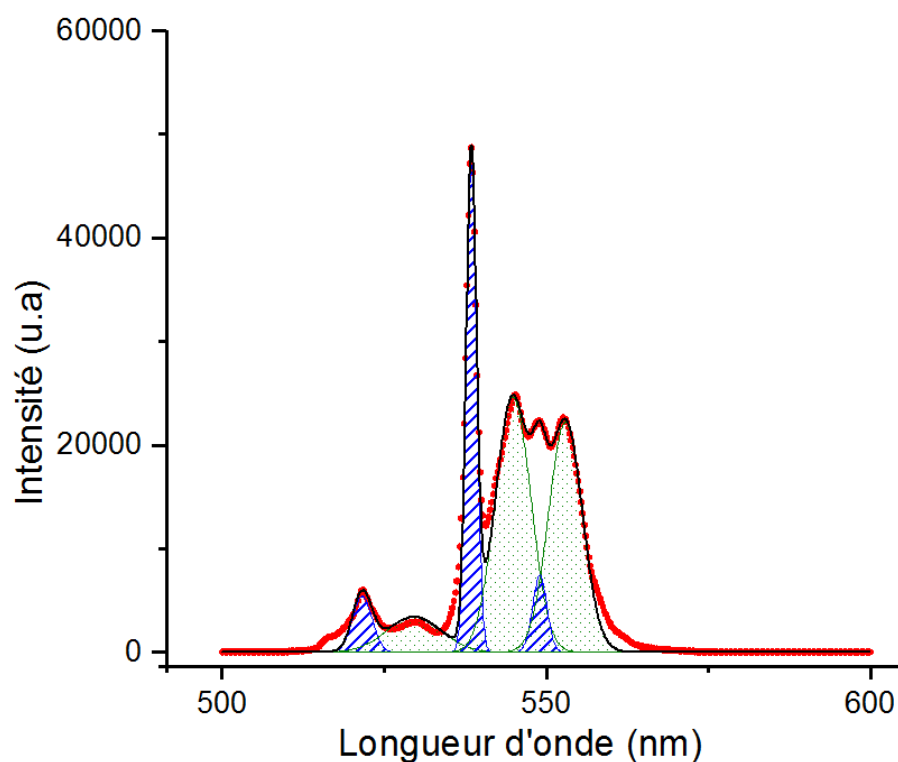


Figure A4.6 : Application de la méthode MRD au spectre d'émission d'un cristal CaF_2 (9% Er^{3+}), excité par une diode laser centrée à 655 nm de puissance 4mW. Les profils gaussiens en bleus sont ceux utilisé pour déterminer la température par la méthode RIF.

Nous avons reporté les logarithmes népériens des ratios des intensités déterminées par les méthodes MHR, MI et MRD en fonction de l'inverse de la température dans la figure A4.7.

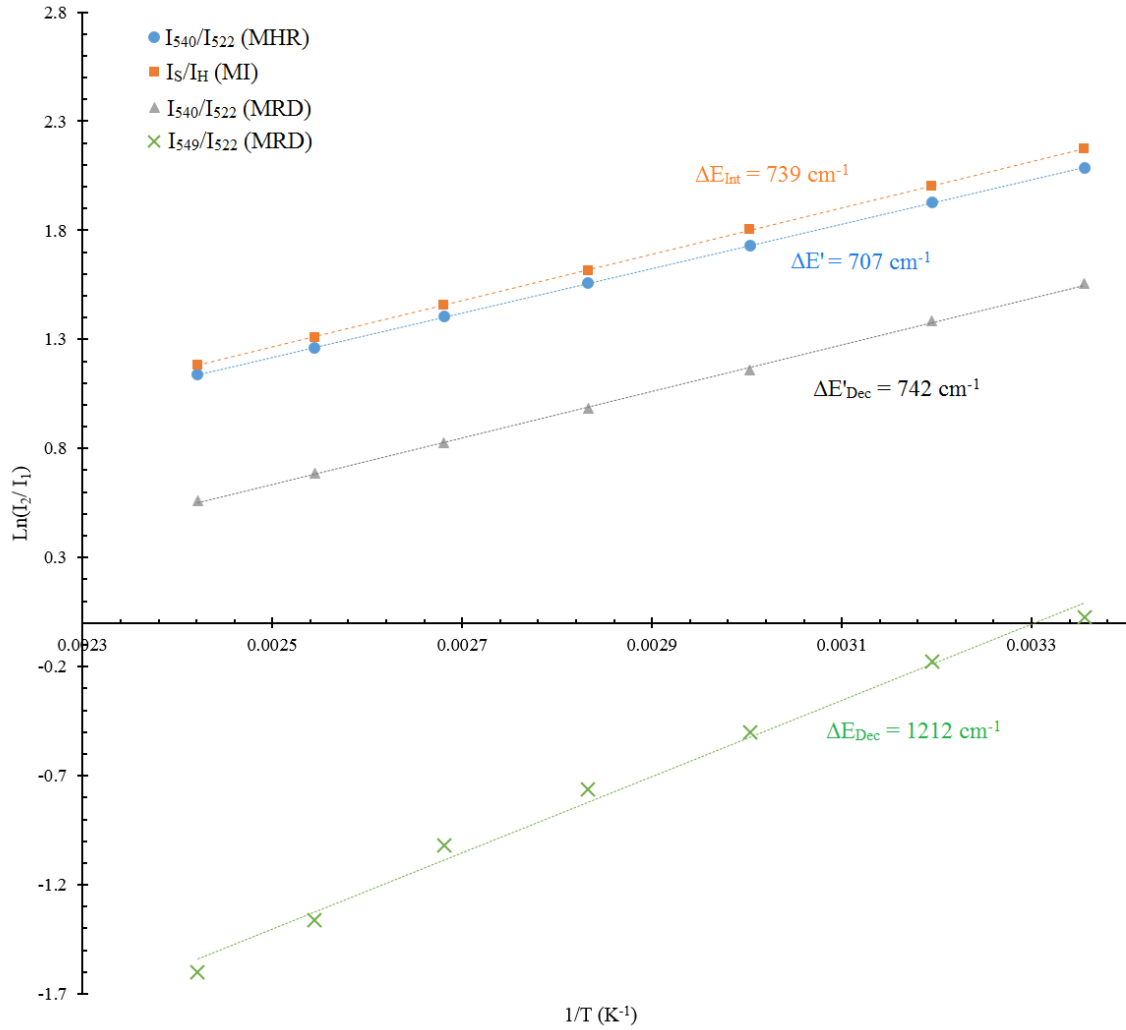


Figure A4.7 : Log népérien des ratios des intensités déterminé par les méthodes MHR, MI et MRD en fonction de l'inverse de la température. En orange le log du ratio I_s/I_h (MI), en bleu le log du ratio I_{540}/I_{522} (MHR), en gris le log du ratio I_{540}/I_{522} (MRD) et en vert le log du ratio I_{549}/I_{522} (MRD).

Chacun des logarithmes népériens de ratio des intensités est linéaire en fonction de l'inverse de la température ce qui correspond à une loi de Boltzmann. En multipliant par la constante de Boltzmann ($k=0.69503 \text{ K}^{-1}$) nous pouvons retrouver les gaps énergétiques entre les sous-niveaux d'où proviennent les émissions 522, 540 et 549 nm. Par analogie avec l'étude du chapitre 3 sur le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), les gaps énergétiques déterminés à partir d'un ratio I_{522}/I_{540} seront nommés $\Delta E'$ ou $\Delta E'_{\text{MRD}}$ selon la méthode MHR ou MRD, le gap énergétique déterminé à partir d'un ratio I_{522}/I_{549} sera nommé ΔE_{Dec} et le gap énergétique déterminé à partir d'un ratio I_h/I_s sera nommé ΔE_{Int} .

Les gaps sont : $\Delta E' = 707 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Int}} = 739 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Dec}} = 1212 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E'_{\text{Dec}} = 742 \text{ cm}^{-1}$.

A4.1.3 Sensibilité absolue du CaF_2

A partir de l'étude de la variation de la luminescence du cristal de CaF_2 (9% Er^{3+}) en fonction de la température, nous pouvons établir les sensibilités absolues de ce cristal en fonction de la méthode utilisée pour déterminer les intensités de fluorescence et du ratio utilisé. La figure A4.8 décrit les sensibilités absolues des ratios I_{522}/I_{540} (MHR), I_H/I_S (MI) et I_{522}/I_{540} (MRD) en fonction de la température.

Etant donné la très forte sensibilité absolue du ratio I_{522}/I_{549} (MRD) par rapport aux trois autres ratios, nous la présentons séparément sur la figure A4.9. A titre de comparaison la sensibilité du ratio I_{522}/I_{540} (MRD) est présentée sur la même figure.

Nous constatons que les méthodes de mesure des intensités MI et MHR permettent d'obtenir des sensibilités absolues similaires pour ce cristal de CaF_2 (9% Er^{3+}). La méthode par déconvolution augmente par un facteur deux la sensibilité du ratio I_{522}/I_{540} (figure A4.8). En ce qui concerne le ratio I_{522}/I_{549} , I_{549} étant uniquement déterminable via la méthode MRD, nous constatons que sa sensibilité absolue est dix fois plus importante que la sensibilité absolue du ratio I_{522}/I_{540} dont les intensités I_{522} et I_{540} ont été déterminées avec la méthode MRD.

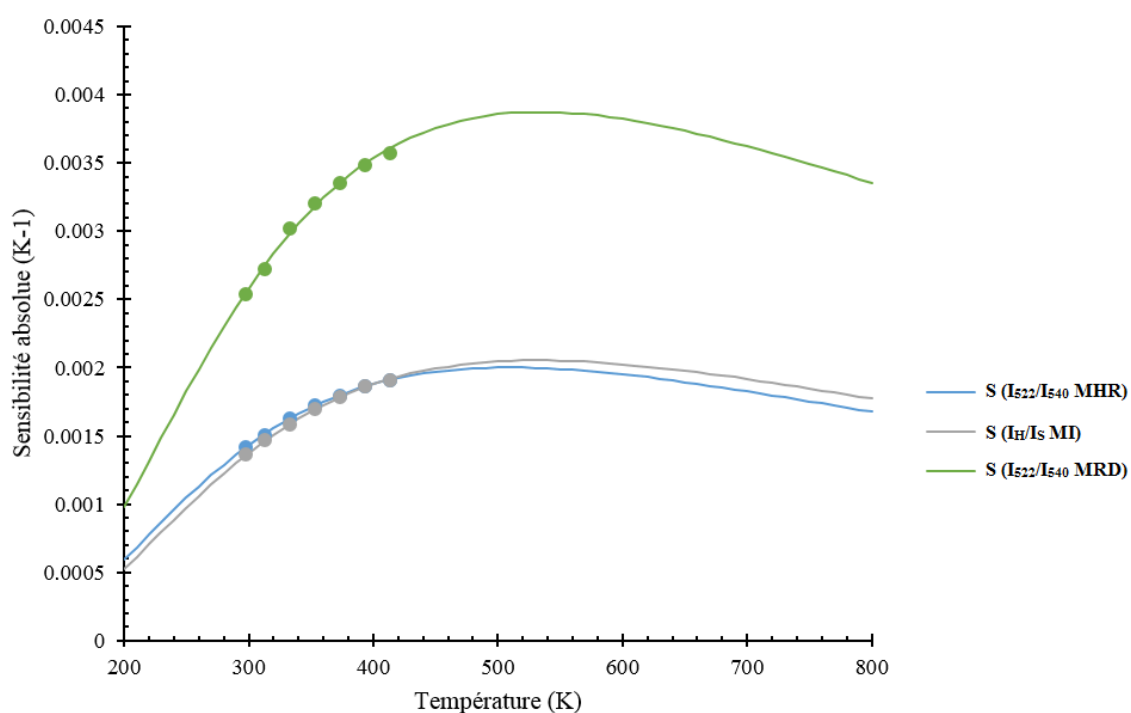


Figure A4.8 : Sensibilité absolue du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}) pour les ratios I_{522}/I_{540} par la méthode MHR, I_S/I_H par la méthode MI et I_{522}/I_{540} par la méthode MRD.

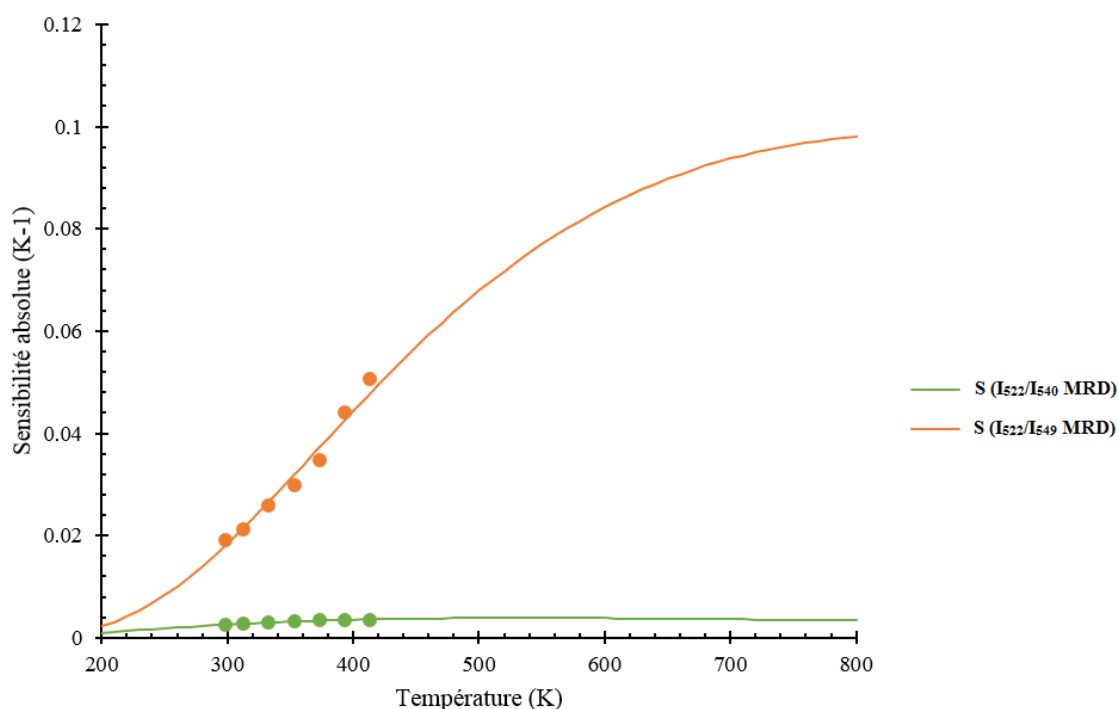


Figure A4.9 : Sensibilité absolue du cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}) pour les ratios I_{522}/I_{540} par la méthode MRD et I_{522}/I_{549} par la méthode MRD.

A4.2 Etude de la luminescence de microcristaux en fonction de la puissance dissipée par une sonde thermorésistive en Wollaston

Suite à l'étude sur le cristal massif de CaF_2 (9 % Er^{3+}) nous avons voulu appliquer la technique RIF à des microcristaux de CaF_2 (9 % Er^{3+}). Nous avons obtenu ces microcristaux de CaF_2 (9 % Er^{3+}) par écrasement et les avons individuellement fixés sur des sondes thermorésistive en Wollaston, comme décrit dans le chapitre 4.

Les microcristaux, de diamètre 7, 10 et 30 μm , ont pu être individuellement chauffés par le fil de Pt/Rh de la sonde thermorésistive en Wollaston, lui-même chauffé par effet joule par un courant traversant la sonde. Le montage expérimental est le même que celui utilisé sur les microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dans le chapitre 4.

Nous comparerons les échauffements calculés par la technique RIF de chaque microcristal en fonction de la puissance dissipée par la sonde thermorésistive et en fonction de la méthode utilisé pour déterminer les intensités de fluorescence de chaque raie.

Par analogie avec le cristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}), les échauffements obtenus à partir du ratio I_{522}/I_{540} seront nommés $\Delta T'$ ou $\Delta T'_{\text{Dec}}$ selon la méthode utilisée pour déterminer les

intensités I_{522} et I_{540} , MHR ou MRD, l'échauffement obtenu à partir du ratio I_S/I_H sera nommé ΔT_{Int} et l'échauffement obtenu à partir du ratio I_{522}/I_{549} sera nommé ΔT_{Dec} .

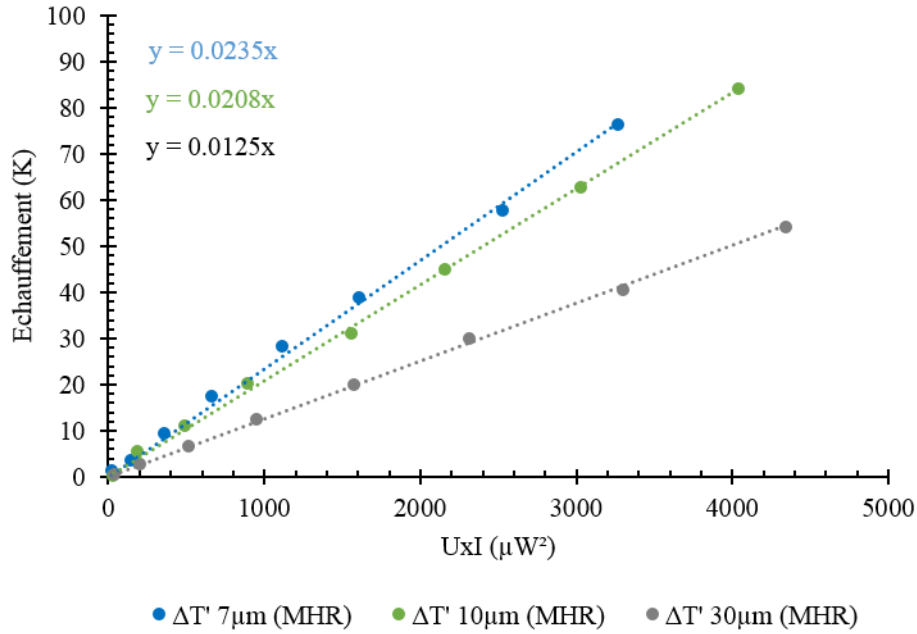


Figure A4.10 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm, en vert 10 μm et en gris 30 μm, calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MHR à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_{522}/I_{540} ($\Delta T'_{MHR}$).

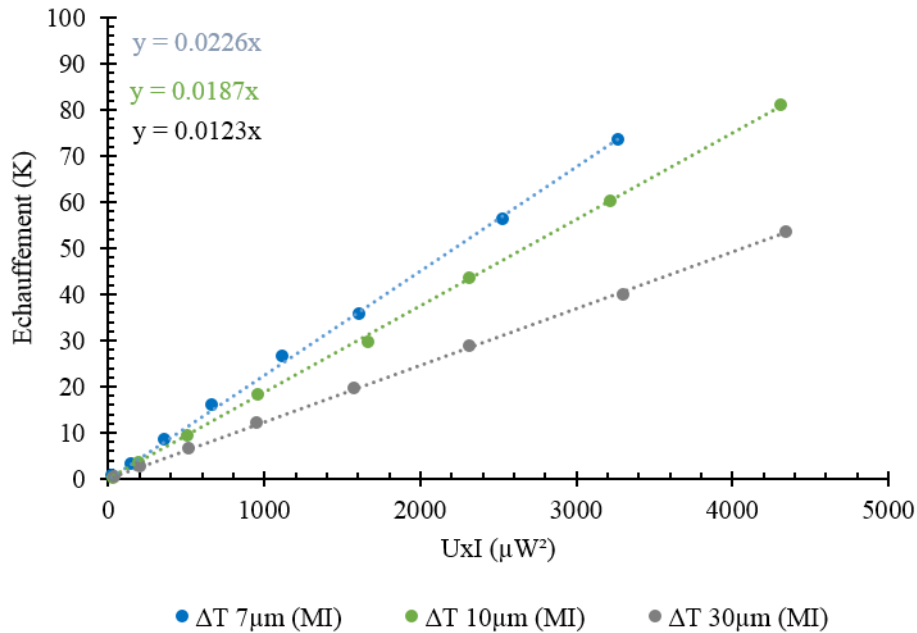


Figure A4.11 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm, en vert 10 μm et en gris 30 μm, calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MI à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_S/I_H (ΔT_{Int}).

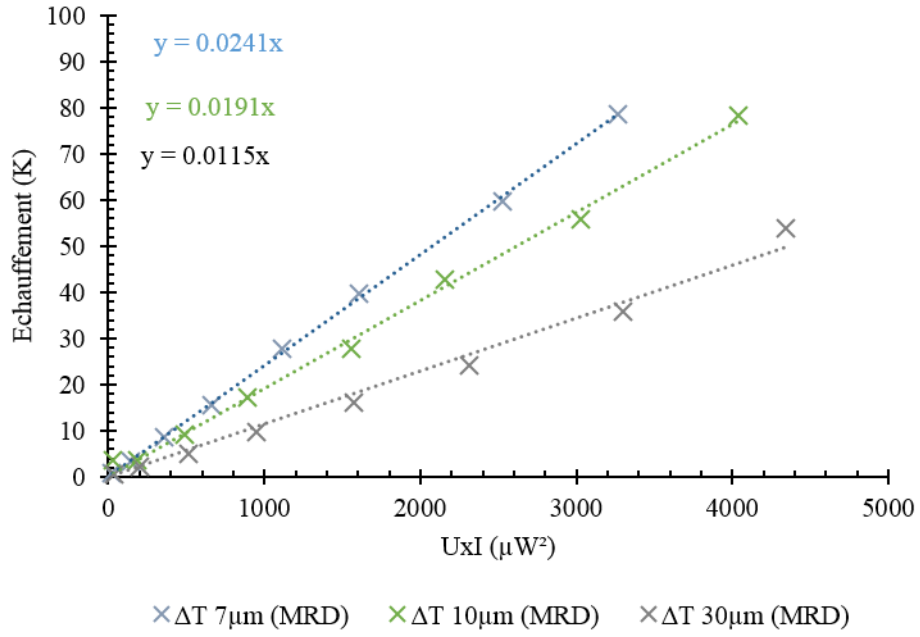


Figure A4.12 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm , en vert 10 μm et en gris 30 μm , calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MRD à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_{522}/I_{549} (ΔT_{MRD}).

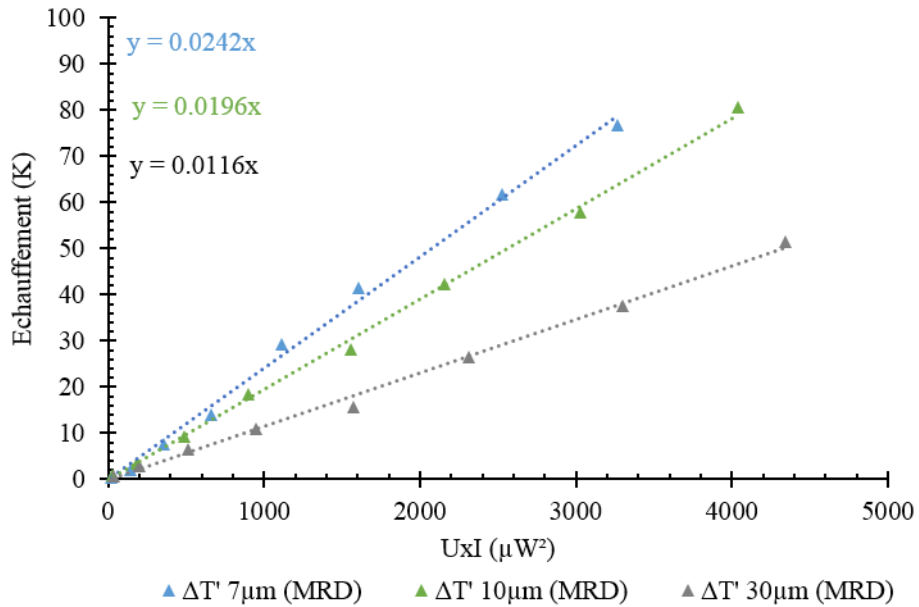


Figure A4.13 : Echauffement des microcristaux, en bleu 7 μm , en vert 10 μm et en gris 30 μm , calculés par la technique RIF, en appliquant la méthode MRD à la mesure des intensités de luminescence du ratio I_{522}/I_{540} ($\Delta T'_{MRD}$).

Quels que soit le microcristal, le ratio où la méthode utilisée pour déterminer les intensités de fluorescence I_{522} , I_{540} et I_{549} , l'échauffement calculé par la technique RIF est linéaire avec la puissance dissipée par la sonde. A la différence des résultats présentés dans le chapitre 4 pour les microcristaux de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}), les échauffements des microcristaux les plus petits, pour $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}) 5 et 10 μm , pour CaF_2 (9 % Er^{3+}) 7 et 10 μm , ne sont pas proches. Ici, les échauffements pour les microcristaux de 7 et 10 μm de CaF_2 (9 % Er^{3+}) sont éloignés alors qu'ils étaient quasiment identiques pour les microcristaux de 5 et 10 μm de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4 % Er^{3+}). Notons que l'échauffement du microcristal de CaF_2 (9 % Er^{3+}) de 30 μm est plus faible ce qui traduit une température moyenne plus faible due à une thermalisation incomplète au sein du microcristal. Enfin, la méthode MRD permet d'obtenir des échauffements ΔT_{Dec} et $\Delta T'_{\text{Dec}}$ très proches (avec une maximum de 2 K d'écart) ce qui, sans connaître les énergies des multiplets et sous-niveaux Stark de l' Er^{3+} dans CaF_2 (9 %), permet d'affirmer la performance du modèle à gaussienne de cette méthode.

Références

1. Stockbarger, D. C. The production of large artificial fluorite crystals. *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 294–299 (1949).
2. Rubenstein, M. & Banks, E. Color Centers in Cadmium Fluoride. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 404–409 (1959).

Thermométrie par photoluminescence, application en micro/nanothermique

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la photoluminescence de microcristaux en vue de concevoir une sonde hybride permettant des mesures de la température et de la conductivité thermique d'un échantillon aux micro/nano-échelles. Pour cela, une sonde thermorésistive en Wollaston, utilisée en microscopie thermique (SThM), a été couplée à un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}) dopé Erbium dont le spectre d'émission est sensible à la température.

Dans un premier temps, les propriétés optiques du cristal massif ont été étudiées en vue de son application en thermométrie. Nous avons travaillé à l'interprétation de son spectre de luminescence obtenu par up-conversion avec une diode laser centrée à 655 nm de 4mW. Nous avons alors proposé trois méthodes de détermination des intensités de fluorescence pour accéder à cette température via la technique RIF (Rapport des Intensités de Fluorescence). Nous avons montré qu'il était possible de déterminer sa température en utilisant les intensités des émissions des sous-niveaux Stark des niveaux thermalisés.

Nous avons, ensuite, étudié le comportement en température de microcristaux fixés individuellement à l'extrémité de sondes thermorésistives. Les résultats expérimentaux ont permis d'en déduire la taille optimale du microcristal et la méthode de détermination des intensités la plus adaptée à la nano/microthermométrie.

Après avoir validé notre approche de la température aux microcristaux, nous nous sommes intéressés au principe d'imagerie en température à partir des spectres de photoluminescence. Nous présentons une application sur un microsystème composé de fils conducteurs de 350nm de diamètre recouverts par un film mince de SiO_2

Mots clés : Photoluminescence ; Erbium ; RIF ; SThM ; Sonde Thermique

Photoluminescence thermometry, application in micro / nanothermic

This PhD work focuses on the study of microcrystals photoluminescence in order to design a hybrid probe allowing micro/nano-scales measurements of a sample's temperature and the thermal conductivity. Thus, a Wollaston thermoresistive probe used in thermal microscopy (SThM), was coupled to an Erbium doped microcrystal of $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ (4% Er^{3+}), whose emission spectrum is sensitive to the temperature.

At first, for its applications in thermometry, the optical properties of the bulk crystal have been studied. We worked on the interpretation of its luminescence spectrum obtained by up-conversion using a laser diode centered at 655 nm and 4mW. Then, we proposed three methods to determine the fluorescence intensities to access this temperature via the RIF (Fluorescence Intensity Ratio) technique. We have shown that it is possible to determine its temperature using the Stark sub-levels of the thermalized levels emissions intensities.

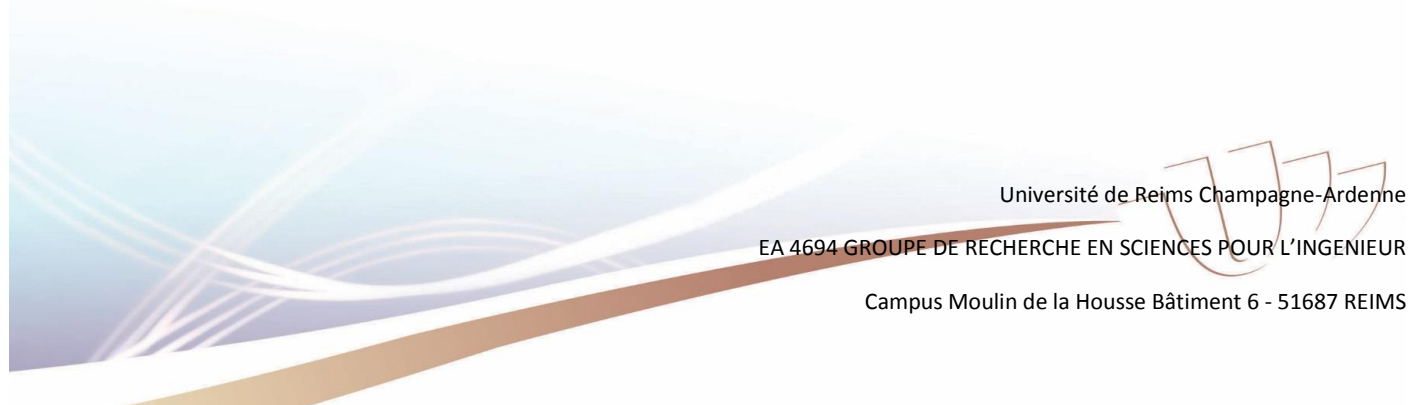
Furthermore, we studied the temperature behavior of the microcrystals individually fixed at the end of thermoresistive probes. The experimental results made it possible to deduce the optimal size of the microcrystal and the most adapted intensity determination method for nano/microthermometry.

After validating our microcrystal temperature approach, we focused on the principle of temperature imaging from photoluminescence spectra. We present an application on a microsystem composed of wires with a diameter of 350nm covered by a SiO_2 thin film.

Key words: Photoluminescence; Erbium; RIF; SThM; Thermal Probe

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : Photoluminescence et Thermométrie



Université de Reims Champagne-Ardenne

EA 4694 GROUPE DE RECHERCHE EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Campus Moulin de la Housse Bâtiment 6 - 51687 REIMS