



**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA**

**Faculté des Sciences
Département de Physique**



**UNIVERSITÉ
DE REIMS
CHAMPAGNE-ARDENNE**

**UFR SCIENCES / GRESPI
École doctorale
Sciences Technologies Santé**

THÈSE

**Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT**

**Mesure de la température par photoluminescence :
Application à la microscopie thermique à sonde locale**

Adel SAYOUD

Soutenu le : 02 juillet 2013

Devant le jury :

Président :	Ghers Mokhtar	Professeur	Université d'Annaba
1^{er} Directeur de thèse :	Diaf Madjid	Professeur	Université d'Annaba
2^{ème} Directeur de thèse :	Duvaut Thierry	Professeur	Université de Reims
Examineurs :	Trannoy Nathalie	Maître de conférences	Université de Reims
	Aigouy Lionel	Chargé de recherche	ESPCI Paris
	Guebous Lakhdar	Maître de recherche	CRNA Alger
Membre invité :	Jouart Jean Pierre	Professeur	Université de Reims

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse est le résultat d'une collaboration scientifique entre le Laboratoire de Physique des Lasers, de Spectroscopie Optique et d'Optoélectronique (LAPLASO) de l'université d'Annaba (Algérie) sous la direction de monsieur le Professeur Madjid DIAF et l'Equipe de Caractérisation Thermophysique Multiéchelle (ECATHERM) du Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur (GRESPI) de l'université de Reims (France) sous la direction de monsieur le Professeur Thierry DUVAUT. Les nombreux échanges humains ainsi que les moyens techniques qui m'ont été octroyés ont largement contribué au bon déroulement de ce travail. Je tiens donc à citer et remercier les personnes qui ont permis à ce travail d'aboutir.

Concernant l'LAPLASO, je tiens à remercier chaleureusement monsieur le Professeur Madjid DIAF, pour m'avoir aidé et m'a soutenu tout au long de ce travail jusqu'au dernier mot de ce manuscrit. Coté ECATHERM, je tiens à adresser tous mes remerciements à Thierry Duvaut de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Malgré ses obligations de chef et d'enseignant, il est toujours resté actif tout au long de ce travail. L'ECATHERM m'a accueilli durant 18 mois et de nombreuses personnes ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Mme Nathalie TRANNOY, maitre de conférences pour avoir encadré ce travail et également pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le professeur Jean Pierre JOUART qui m'a toujours soutenu : Merci de m'avoir encouragé dans les moments de doute et d'avoir toujours trouvé des solutions. Tu m'as apporté beaucoup tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Nicolas Dumelié, Bruno LANNOY, Didier CARON, et Benoît JARLOT pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée en ce qui concerne les problèmes techniques, d'instrumentation et de mises au point, pour leur disponibilité et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je suis très honoré que Mr Mokhtar GHERS professeur à l'université d'Annaba, ait accepté d'être président de jury de ce travail, qu'il en soit sincèrement remercié.

Je suis très honoré de la participation à ce jury de Mr Lionel AIGOUY chargé de recherche à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI).

J'adresse également ma reconnaissance à Mr Lakhdar GUERBOUS maitre de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) d'avoir accepté de faire party à ce jury.

Une pensée particulière à ma famille et mes amis. Merci de m'avoir supporté et soutenu tout au long de ces années.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse concerne la mesure de la température par photoluminescence. Il s'agit de mesurer la température d'échauffement interne d'un cristal fluorure : $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$. La luminescence de ce cristal excité dans son niveau rouge présente des raies fines vertes dont les intensités sont sensibles à des petites variations de température. L'idée proposée dans ce mémoire consiste à utiliser la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF) verte provenant des niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ de l'ion erbium pour la mesure de la température en appliquant l'équation de Boltzmann qui relie les populations des niveaux émetteurs $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ à la température. Cette technique permet une mesure de la température interne du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ en dimension macroscopique, et aussi en dimension microscopique sous forme de microcristal placé à l'extrémité d'une sonde thermorésistive. Nous avons aussi couplé la photoluminescence du microcristal au microscope thermique à sonde locale (SThM) pour obtenir une cartographie de la température d'un microsystème parcouru par un courant.

Mots clefs :

Thermométrie, matériaux fluorescents, rapport d'intensité de la fluorescence, microscopie thermique.

Abstract

The investigation presented in this thesis concerns the temperature measurement by photoluminescence. This is to measure the internal heating temperature of a fluoride crystal: $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$. The luminescence of the excited crystal in his red level has fine green lines whose intensities are sensitive to small changes in temperature. The idea proposed in this thesis is to use the technique of green fluorescence intensity ratio (FIR) from the thermalized levels $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ of erbium ion for measuring temperature using the Boltzmann equation which connect the population of the emitting levels $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ to the temperature. This technique allows temperature measurement inside the crystal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ in macroscopic size and in microscopic size in the form of a microcrystal placed on a probe thermal-resistive. We also coupled the photoluminescence of the microcrystal at the thermal scanning microscope (SThM) in order to obtain the temperature mapping of a microsystem traversed by a current.

Key Words:

Thermometry, fluorescent materials, fluorescence intensity ratio, thermal microscopy.

ملخص

يهتم العمل المقدم في هذه الأطروحة بقياس الحرارة بواسطة الفلورة. و الذي يتعلق بقياس درجة حرارة التسخين الداخلية لبلورة الفلورين: $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$. إنَّ إشعاعية هذه البلورة المحرّضة في المستوى الأحمر تعطي خطوط طيفية رقيقة خضراء حيث شداتها الضوئية حساسة للتغيرات الصغيرة لدرجة الحرارة. إنَّ الفكرة المقترحة في هذه المذكرة تعتمد على استخدام تقنية نسبة شدات الفلورة (ن.ش.ف) الخضراء الناتجة عن المستويين المتوازنين حرارياً $^4\text{S}_{3/2}$ و $^2\text{H}_{11/2}$ الأربيوم لقياس درجة الحرارة و هذا بتطبيق معادلة Boltzmann التي تربط إسكان سويات الانبعاث $^4\text{S}_{3/2}$ و $^2\text{H}_{11/2}$ بدرجة الحرارة. تسمح هذه التقنية بقياس الحرارة الداخلية لبلورة $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ في الأبعاد الماكروسكوبية و كذلك المجهرية و المتمثلة في بلورة مجهرية متموضعة في نهاية كاشف حراري مقاوم. كما قمنا بإدماج فلورة البلورة المجهرية مع مجهر حراري موضعي للحصول على خريطة الحرارة لجملة مجهرية يمر بها تيار كهربائي.

الكلمات المفاتيح:

قياس الحرارة، مواد فلورية، نسبة شدات الفلورة، المجهرية الحرارية.

LISTE DES FIGURES

Figure	Titres	Pages
Chapitre I		
Figure I.1	<i>levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de des différentes interactions.</i>	11
Figure I.2	<i>Niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents dans LaF₃</i>	12
Figure I.3	<i>Eclatement de la configuration 4fⁿ (Er³⁺) sous l'effet des différents termes de l'hamiltonien (H=H_{conf}+H_{el}+H_{s.o}+H_{c.c}) et ordre de grandeur des énergies correspondantes.</i>	15
Figure I.4	<i>Sous niveaux Stark du niveau fondamental des ions Er³⁺, Tm³⁺ et Ho³⁺ dans les matrices YLF, YAG et YAP</i>	15
Figure I.5	<i>Diagramme énergétiques des ions Erbium</i>	18
Figure I.6	<i>Schéma de transfert d'énergie Yb³⁺/Er³⁺</i>	19
Figure I.7	<i>Les différents niveaux d'absorption et les différentes transitions possibles de l'ion erbium</i>	20
Figure I.8	<i>Transitions entre deux niveaux d'énergie 1 et 2</i>	21
Figure I.9	<i>Transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental</i>	23
Figure I.10	<i>Transfert assisté par émission de phonons (a), transfert assisté par absorption de phonons (b)</i>	24
Figure I.11	<i>principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée</i>	25
Figure I.12	<i>Principe d'addition de photons par transfert d'énergie (a) transfert résonant, (b) transfert non résonant</i>	26
Figure I.13	<i>Transferts d'énergie par relaxation croisée des ions Er³⁺</i>	27
Figure I.14	<i>Transfert d'énergie entre l'ion sensibilisateur Yb³⁺ et l'ion activateur Er³⁺</i>	28
Figure I.15	<i>principaux processus d'up-conversion (a) absorption successive de deux photons, (b) addition des photons par transfert d'énergie</i>	29
Chapitre II		
Figure II.1	<i>Structure fluorine CaF₂</i>	33
Figure II.2	<i>Structure de la matrice mixte Sr_xCd_{1-x}F₂</i>	34
Figure II.3	<i>Différents sites possibles de la terre rare dans la structure de type fluorine MF₂(M= cations divalents)</i>	35
Figure II.4	<i>Variation du paramètre de maille de la solution solide Sr_xCd_{1-x}F₂ en fonction de la concentration x selon la loi de Végard</i>	36
Figure II.5	<i>Diagrammes d'équilibre liquide-solide du système CdF₂-SrF₂</i>	37

Figure II.6	<i>Schéma du spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer Lambda 9</i>	38
Figure II.7	<i>Spectre d'absorption de l'ion erbium dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$: Er(4%), Yb (6%) dans le domaine visible 500 – 700 nm ($e=0.3$ mm)</i>	39
Figure II.8	<i>Spectre d'absorption de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$: Er(4%), Yb (6%) dans le domaine 900 – 1100 nm ($e=0.3$ mm)</i>	40
Figure II.9	<i>Photo des sources d'excitations utilisées dans le montage d'émission</i>	42
Figure II.10	<i>Etalonnage en puissance de la diode laser OSYRIS</i>	44
Figure II.11	<i>Montage expérimental d'émission en simple excitation</i>	45
Figure II.12	<i>Montage expérimental d'émission de double excitation laser et diode laser</i>	46
Figure II.13	<i>Mécanismes d'excitation de l'émission verte de l'ion erbium par transfert d'énergie</i>	47
Figure II.14	<i>Mécanismes d'excitation de l'émission verte de l'ion erbium par transfert d'énergie</i>	48
Chapitre III		
Figure III.1	<i>Schéma représentant les niveaux d'énergie et les transitions qui interviennent dans l'évaluation de la température avec la technique RIF</i>	53
Figure III.2	<i>Couples de niveaux thermalisés pour les trois ions de terres rares (Er^{3+}, Dy^{3+} et Yb^{3+}) et émissions correspondantes</i>	57
Figure III.3	<i>Couples de niveaux thermalisés pour les quatre ions de terres rares (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}) et émissions correspondantes</i>	58
Figure III.4	<i>Principales transitions du spectre de l'émission verte des ions Er^{3+}</i>	62
Chapitre IV		
Figure IV.1	<i>Spectres d'émission verte de l'ion erbium dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$: Er (4%), Yb (6%) pour les puissances 40, 70 et 100 mW sous excitation laser à 652 nm</i>	68
Figure IV.2	<i>Photo de la chauffelette</i>	69
Figure IV.3	<i>Dispositif expérimental d'excitation par le laser rouge : échantillon placé sur la chauffelette</i>	70
Figure IV.4	<i>Spectre d'émission verte de l'ion erbium dans la matrice $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2$: Er (4%), Yb (6%) ($\lambda_{exci} = 652$ nm et $P = 100$ mW)</i>	71
Figure IV.5	<i>Evolution du spectre d'émission du cristal en fonction de sa température</i>	73
Figure IV.6	<i>Evolution du spectre d'émission du cristal en fonction de sa température</i>	73

Figure IV.7	<i>Variation des logarithmes des rapports d'intensité en fonction de $1/T$. T étant la température de la chauffelette.</i>	75
Figure IV.8	<i>Dispositif expérimental de double excitation laser et diode laser</i>	77
Figure IV.9	<i>Photo de dispositif expérimental schématisé sur la figure IV.8</i>	77
Figure IV.10	<i>Spectres d'émission verte de $Sr_{0,3}Cd_{0,3}F_2$: Er (4%), Yb (6%) excités par 652 et 974.4 nm avec la même puissance ($P=300$ mW)</i>	78
Figure IV.11	<i>Spectres d'émission verte du $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2$: Er (4%), Yb (6%) excité par le laser à colorant ($\lambda = 652$ nm et $P = 100$ mW) (a) et chauffé par une diode laser ($\lambda = 974.4$ nm et $P = 900$ mW) (b)</i>	79
Figure IV.12	<i>Enregistrement de la variation de l'intensité de la raie 549 nm en fonction du temps</i>	81
Figure IV.13	<i>Variation de l'intensité des raies de l'émission verte en fonction du temps ($P = 900$ mW)</i>	82
Figure IV.14	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance incidente à 0.5 mm du bord du cristal</i>	83
Figure IV.15	<i>Variation de la température d'échauffement du cristal en fonction de la puissance du laser et de la position d'impact du laser sur le cristal (a) à 0.5 mm, (b) à 2 mm, (c) à 3 mm</i>	85
Figure IV.16	<i>Ecart de la température d'échauffement du cristal en fonction de la puissance du laser exciteur</i> <i>(a) Ecart entre la température au bord du cristal (0.5 mm) et la température à 2 mm</i> <i>(b) Ecart entre la température au bord du cristal (0.5 mm) et la température à 3 mm</i>	85
Figure IV.17	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction du temps à 0.5 mm du bord du cristal ($P = 900$ mW)</i>	86
Figure IV.18	<i>Cinétique de variation de la température d'échauffement du cristal positionné à une distance d du bord du cristal, $d = 0.5$ mm (a), $d = 2$ mm (b), $d = 3$ mm (c)</i>	87
Chapitre V		
Figure V.1	<i>Sonde thermorésistive montrant le filament de Pt/Rh (a) et une vue d'ensemble (b)</i>	90
Figure V.2	<i>Image de la sonde montrant le filament, le fil Wollaston et le miroir</i>	91
Figure V.3	<i>Schématisation des étapes de collage de la particule à la pointe de la sonde</i>	92
Figure V.4	<i>Images des sondes préparées avec les particules collées sur la pointe de chaque sonde</i>	93
Figure V.5	<i>Schéma du dispositif expérimental d'enregistrement des spectres d'émission de la particule avec le circuit d'alimentation</i>	94

Figure V.6	<i>Photo du dispositif d'alimentation de la sonde</i>	95
Figure V.7	<i>Comparaison entre le signal de photoluminescence émis par le cristal massif (a) et celui du microcristal ($P = 4,5 \text{ mW}$) (b)</i>	96
Figure V.8	<i>Spectre d'émission du microcristal excité aux puissances (21, 29 et 41 mW) et à une longueur d'onde de 652 nm</i>	97
Figure V.9	<i>Variation de la température d'échauffement du microcristal en fonction de la puissance incidente</i>	99
Figure V.10	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de la taille des particules (a) ΔT, (b) $\Delta T'$</i>	100
Figure V.11	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance par variation de la défocalisation (a) cas de ΔT, (b) cas de $\Delta T'$</i>	102
Figure V.12	<i>Spectres d'émission du microcristal en fonction de la longueur d'onde (652, 655 et 648 nm) pour une puissance de 41 mW</i>	103
Figure V.13	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance par variation de la longueur d'onde du faisceau laser excitateur</i>	104
Figure V.14	<i>Evolution du spectre d'émission du microcristal en fonction du courant électrique. Le microcristal est excité à basse puissance (4.5 mW) et à une longueur d'onde de 652 nm.</i>	106
Figure V.15	<i>Comparaison des températures d'échauffement en fonction du courant pour les sondes N, L, M</i>	108
Figure V.16	<i>Evolution des températures d'échauffement avec l'intensité du courant pour les sondes N et A</i>	110
Figure V.17	<i>Comparaison des températures du microcristal issues du tableau V.9 et V.10</i>	113
Chapitre VI		
Figure VI.1	<i>Image de microscope Explorer de TopoMetrix</i>	118
Figure VI.2	<i>Illustration présentant les éléments internes à la tête du microscope</i>	119
Figure VI.3	<i>Schéma de principe de la configuration expérimentale du microscope à forces atomiques</i>	120
Figure VI.4	<i>Représentation de l'Unité de Contrôle Electronique</i>	121
Figure VI.5	<i>Schéma de principe du mode « conductivité thermique »</i>	122
Figure VI.6	<i>Montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule fluorescente</i>	124
Figure VI.7	<i>Photo du montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule fluorescente (tête démontée)</i>	124
Figure VI.8	<i>Photo du montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule fluorescente (tête montée)</i>	125

Liste des figures

Figure VI.9	<i>Microsystème schématisé (a) et photo du microsystème sur le socle du microscope (b)</i>	125
Figure VI.10	<i>Image de la cartographie de l'intensité I_{522} (a) et I_{540} (b)</i>	126
Figure VI.11	<i>Image de la cartographie de la constante C' [relation VI.3]</i>	127
Figure VI.12	<i>Image de la cartographie de l'intensité I_{522} (a) et I_{540} (b) avec établissement d'un courant ($I=15\text{ mA}$) dans le microsystème</i>	127
Figure VI.13	<i>Image de la cartographie de la température du microsystème</i>	128

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titres	Pages
Chapitre I		
Tableau I.1	<i>Configurations électroniques des différents ions de terres rares trivalents et leurs multiplets fondamentaux</i>	9
Chapitre II		
Tableau II.1	<i>Les positions des sous niveaux Stark (en cm^{-1}) des multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%)</i>	41
Tableau II.2	<i>Raies émises par le laser à argon et pompant le laser Ti-saphir ou le laser à colorant en mode multiraies</i>	42
Tableau II.3	<i>Etalonnage en puissance de la diode laser (OSYRIS) pour la température (A, B, C)</i>	44
Chapitre IV		
Tableau IV.1	<i>Températures T et T' calculées comparées à la température de la chauffelette</i>	74
Tableau IV.2	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance incidente à une distance $d = 0.5$ mm du bord du cristal</i>	83
Tableau IV.3	<i>Variation de la température d'échauffement du cristal en fonction de la puissance du laser et de la position d'impact du laser sur le cristal pour les distances 0.5 mm, 2 mm et 3 mm du bord du cristal</i>	84
Chapitre V		
Tableau V.1	<i>Caractéristiques thermophysiques de la sonde</i>	91
Tableau V.2	<i>Caractéristiques des sondes utilisées</i>	93
Tableau V.3	<i>Evolution des rapports des intensités de fluorescence avec la puissance d'excitation</i>	97
Tableau V.4	<i>Températures d'échauffement de la particule A</i>	98
Tableau V.5	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance selon la longueur d'onde du faisceau laser exciteur</i>	105
Tableau V.6	<i>Comparaison des températures d'échauffement en fonction du courant pour les sondes N, L, M</i>	107
Tableau V.7	<i>Evolution des températures d'échauffement des sondes N et A en fonction de l'intensité du courant électrique</i>	109
Tableau V.8	<i>Variation de la température d'échauffement en fonction de l'intensité du courant</i>	111

Liste des tableaux

Tableau V.9	<i>Comparaison des élévations de température du microcristal mesurées par la photoluminescence (1), de la sonde (2), à l'extrémité de la sonde obtenues par modélisation (3)</i>	112
Tableau V.10	<i>Comparaison des élévations de température du microcristal en fonction de l'intensité du courant injecté dans la sonde par photoluminescence (1) et à une distance de 7,5 μm de l'extrémité de la sonde obtenues par modélisation (2)</i>	112

Liste des symboles

H : Hamiltonien

E : Energie

ψ : Fonction d'onde

h : Constante de Planck

ν : Fréquence d'onde

λ : Longueur d'onde

e : Charge de l'électron

m : Masse de l'électron

Z : Charge du noyau

p : Quantité de mouvement

r_i : Distance du noyau à l'électron

r_{ij} : Distance de l'électron i à l'électron j

$\xi(r_i)$: Constante du couplage spin-orbite

\vec{l}_i : Moment cinétique orbital de l'électron i

\vec{s}_i : Moment cinétique de spin de l'électron i

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

J : Moment cinétique total

W_{MP} : Probabilité de relaxation multiphonon

W_0 : Taux de relaxation à 0 K

$n(\nu)$: Nombre de Bose

T : Température absolue

a : Paramètre de maille

n : Indice de réfraction

λ : Conductivité thermique

$I_{(\lambda)}$: Intensité transmise pour une longueur donnée

$\mu_{(\lambda)}$: Coefficient d'absorption à une longueur d'onde donnée

N_i : Population du niveau i

I_i : Intensité de la fluorescence

g_i : Dégénérescence

σ_i : Section efficace d'émission

ω_i : Fréquence angulaire des transitions de fluorescence

k : Constante de Boltzmann

ΔE : Ecart énergétique entre les deux niveaux thermalisés

T : Température absolue

ΔT : Température d'échauffement du cristal

P : Puissance excitatrice

I : Intensité du courant

R : Résistance électrique

α : Coefficient de sensibilité

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
CHAPTRE I : Spectroscopie des ions de terres rares	6
I. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares : notions générales	7
I.1 Propriétés optiques des ions Lanthanides	7
I.2 Configuration électronique	8
I.3 Niveaux d'énergie et champ cristallin	10
I.3.1 Niveaux d'énergie	10
I.3.2 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte	13
I.3.3 Champ cristallin et l'effet Stark	14
I.4 Règles de sélection	16
I.5 Niveaux d'énergie des ions de terre rares étudiés ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$)	17
I.5.1 L'ion Erbium	17
a) Configurations	17
b) Termes et multiplets	17
I.5.2 L'ion Ytterbium	19
I.6 La luminescence des ions Er^{3+} et Yb^{3+}	20
I.7 Transitions des ions de terres rares dans les solides	21
I.7.1 Transitions radiatives des ions de terres rares	21
I.7.2 Les transitions non radiatives	22
I.7.3 Relaxation multiphonons	22
I.7.4 Les transferts d'énergie	23
I.7.5 Types de transfert d'énergie	24
1) Transfert direct	24
2) Migration de l'énergie	24
3) Relaxation croisée	25
4) Addition de photons par transfert d'énergie	25
I.8 Transfert d'énergie par up-conversion	28
Références	30

CHAPITRE II: Propriétés structurales et caractérisation spectroscopique de la matrice étudiée	32
II.1 Synthèse des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$	33
II.2 Propriétés structurales des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$	33
II.2.1 Structure cristalline	33
II.2.2 Evolution du paramètre de maille de la solution solide $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$	35
II.2.3 Propriétés physiques des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$	36
II.3 Caractérisation spectroscopique de la matrice $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$	37
II.3.1 Spectroscopie d'absorption	37
a) Montage d'absorption	37
b) Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er (4%), Yb (6%) dans le domaine visible 500-700 nm	39
c) Diagramme d'énergie des sous niveaux Stark des ions Er^{3+}	40
II.3.2 Spectroscopie d'émission	41
a) Sources d'excitation dans les montages d'émission	41
1) Laser à argon	41
2) Le laser à colorant	41
3) Diode laser	43
b) Montage d'émission	45
II.3.3 Mécanismes d'excitation de l'émission verte	46
Références	49
CHAPITRE III: Mesure de la température par la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF)	50
III.1 Introduction	51
III.2 Théorie du Rapport d'Intensités de Fluorescence (RIF)	53
III.2.1 Principe	53
III.2.2 Conditions d'application de la technique RIF	55
III.2.3 Couples de niveaux thermalisés d'ions de TR utilisés dans la technique RIF	56
III.3 Historique et applications aux échantillons dopés aux ions de terres rares (TR^{3+})	59
III.4 Utilisation de la technique RIF dans le cas des ions Erbium dopants la matrice $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$	61
Références	63

CHAPITRE IV: Mesure de la température par la technique RIF d'un cristal massif sous double excitation	66
Introduction	67
IV.1 Puissance seuil d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ sous excitation laser à 652 nm	67
IV.2 Mesure de la température d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ par utilisation de la chaufferette	68
IV.2.1 Description de la chaufferette	69
IV.2.2 Dispositif spectroscopique de mesure de la température	69
IV.2.3 Processus de mesure de la température	70
IV.2.4 Mesure de la température d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ par la technique RIF et variation de la température de la chaufferette	72
a) Détermination des lois d'évolution de la température des rapports d'intensités de fluorescence	72
b) Détermination des températures T et T'	73
c) Etalonnage en température	74
IV.3 Mesure de la température du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ sous double excitation laser (à 652 nm) et diode laser (à 974.4 nm)	76
IV.3.1 Mesure de la température du cristal par la technique RIF : Cas de l'échauffement induit par la diode laser excitant à 974.4 nm	76
Introduction	76
a) Dispositif expérimental	76
b) Spectre d'émission verte sous excitation laser infrarouge	76
c) Spectre d'émission verte sous double excitation laser infrarouge (à 974.4 nm) et laser rouge (à 652 nm) à différentes puissances de la diode laser	78
d) Procédé de mesure de la température par la technique RIF	80
e) Mesure de la température d'échauffement du cristal soumis à une double excitation laser rouge et infrarouge	80
IV.4 Etude dynamique de la variation de la température d'échauffement du cristal	86
Conclusion	87
CHAPITRE V : Mesure de la température d'échauffement d'une microparticule cristalline fixée à une sonde thermorésistive	89
Introduction	90
V.1 Description de la sonde thermorésistive utilisée	90
V.2 Préparation des microparticules et fixation sur la pointe de la sonde	92

Tables des matières

V.3	Dispositif expérimental d'enregistrement des spectres d'émission de la particule fluorescente	94
V.4	Puissance seuil d'excitation ne provoquant pas d'échauffement de la microparticule	95
	a) Comportement spectroscopique de la microparticule	95
	b) Puissance seuil d'excitation	96
V.5	Etude de la variation de la température de la microparticule en fonction de la puissance excitatrice (particule A)	98
V.6	Influence de la taille des microparticules sur la température d'échauffement	99
V.7	Influence de la défocalisation du faisceau laser exciteur sur la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente	101
V.8	Effet de la longueur d'excitation laser sur la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente	102
V.9	Etude de variation de la température d'échauffement d'une microparticule fluorescente de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} portée par une sonde thermorésistive parcourue par un courant	105
	V.9.1 Variation de la température d'échauffement en fonction du courant parcourant la sonde	105
	a) Evolution du signal de photoluminescence en fonction du courant parcourant la sonde	105
	b) Variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction du courant parcourant la sonde : cas des particules L, M, N	107
	c) Evolution de la température d'échauffement de la microparticule A en fonction de courant électrique	109
	V.9.2 Mesure de la température au niveau du filament thermorésistif de la sonde en fonction du courant et comparaison avec la température du microcristal dopé	111
	Conclusion	113
	Références	115
	CHAPITRE VI : Mesure de la température par SThM couplée au montage de la photoluminescence	116
	Introduction	117
	VI.1 Description du microscope thermique à sonde locale SThM	117
	VI.2 Modes de fonctionnement du microscope	121
	VI.3 Sonde thermorésistive	122
	VI.4 Description du dispositif expérimental et obtention de la cartographie de températures d'un microsystème	123

Tables des matières

VI.5 cartographie de températures et analyse des résultats	126
Conclusion	129
Références	130
Conclusion générale	131

Introduction générale

Introduction générale

L'échauffement des matériaux a été depuis toujours un sérieux problème pour l'industrie moderne ainsi que pour la recherche, vu son effet destructif qui pourrait abîmer et endommager les instruments qui fonctionnent à des hautes énergies. Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de pouvoir déterminer la température locale voire de réaliser une cartographie des variations de température à l'échelle submicrométrique. Par exemple, la connaissance du comportement thermique via la connaissance de l'échauffement des micro-composants est vitale en micro-électronique. Ces nouvelles exigences ont poussé le développement de techniques de mesures de température locale sub-microniques voir nanométriques. De nombreuses techniques ont été proposées pour réaliser des mesures de températures à des échelles micro et nanométriques. Les principales techniques utilisées en imagerie thermique sont des méthodes optiques, d'autres sont basées sur des mesures électriques.

La fluorescence est un effet optique qui dépend fortement de la température. Aujourd'hui, cet effet a été transformé en un moyen très puissant pour la mesure de la température. Il est possible de déterminer cette dernière en mesurant les variations d'émission de la lumière d'un matériau fluorescent. Cette technique optique sans contact est communément connue sous le nom de technique RIF (Rapport d'Intensité de la Fluorescence). Cette technique est basée sur la thermalisation des deux niveaux de l'ion de terre rare (TR^{3+}) incorporé dans la matrice hôte. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux matériaux dopés Er^{3+} ou codopés Er^{3+}/Yb^{3+} . L'intérêt des matériaux contenant des ions de terres rares, et notamment de ceux contenant des ions erbium, réside dans le fait que, lorsqu'ils sont excités, ils présentent plusieurs raies d'émission de lumière. L'idée d'utiliser des matériaux fluorescents pour la thermométrie a été proposée il y a plusieurs décennies pour diverses applications de la mécanique et l'électronique.

Dans le présent travail, notre choix s'est porté sur le fluorure mixte de strontium et de cadmium de composition $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ dopé Er^{3+} et codopé Er^{3+}/Yb^{3+} . Ce cristal luminescent a un spectre d'émission dans le vert lorsqu'il excité dans le rouge et possède des raies fines dont les intensités sont sensibles à des petites variations de températures. Les raies d'émission de ce cristal sont plus fines que celles que l'on peut obtenir avec un matériau de verre dopé. L'idée proposée dans ce mémoire consiste à utiliser la technique RIF et la luminescence verte provenant des niveaux thermalisés ${}^2H_{1/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ de l'ion erbium pour la mesure de la

température en appliquant l'équation de Boltzmann relie les populations des niveaux émetteurs de la température.

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution pour progresser vers des mesures thermiques plus quantitatives. Il s'agit de mesurer la température par la technique RIF de l'émission verte. Cette technique permet une mesure de température interne du cristal (en dimension macroscopique et microscopique) suite à son échauffement et aussi d'utiliser ce même cristal en dimension microscopique (microparticule) placé à l'extrémité d'une sonde thermorésistive en tant que sonde de température couplé avec un microscope thermique à sonde locale (SThM) pour faire une image cartographique de la température d'un microsystème. Dans un premier temps, nous avons mesuré l'échauffement au sein d'une plaque cristalline d'épaisseur 0.3 mm. Pour cela nous avons utilisé deux rayons laser, le premier de longueur d'onde 652 nm, excite l'émission verte de Er^{3+} , agissant comme sonde de température, tandis que le second de longueur d'onde 974.4 nm excite les ions Yb^{3+} et les ions Er^{3+} agissant comme source de chaleur. Le faisceau laser (652 nm), ayant une puissance de 100 mW qui ne provoque pas un échauffement. La chaleur induite par l'excitation des ions Yb^{3+} à 974.4 nm a été générée localement à l'intérieur du cristal à une distance (d) du volume sondé par le laser rouge située au bord du cristal. La température d'échauffement a été évaluée avec précision en fonction de la puissance infrarouge incidente.

Ensuite, nous avons mesuré la température d'échauffement d'un microcristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ dopé Er^{3+} et codopé $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ issue de même matériau. Ce microcristal est fixé à l'extrémité d'une pointe thermorésistive de Wollaston dont l'élément thermosensible est en platine rhodié classiquement utilisée dans les microscopes thermiques à sonde locale (SThM). Un des intérêts majeurs des sondes Wollaston est de pouvoir chauffer la pointe par effet Joule, en y faisant passer un courant. La pointe devient alors source et détecteur. Dans cette partie, nous voulons dans un premier temps d'évaluer la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente, puis nous voulons un étalonnage en température de la sonde thermorésistive munie de la microparticule. Nos expériences ont été effectuées sur des microcristaux fluorescents de taille différents (de 8 à 25 μm). Par contre au cristal massif l'excitation se fait uniquement par le laser rouge (652 nm). L'exploitation des spectres de fluorescences verte en fonction de la puissance excitatrice et l'application de la technique RIF nous permet de déterminer l'échauffement des microparticules. L'évaluation de la température d'échauffement se fait à différentes puissances (8 à 40 mW) et différentes longueurs d'ondes (648, 652 et 655 nm).

Puis, nous voulons un étalonnage de la sonde thermorésistive munie du microcristal fluorescent. La sonde est alimentée par un courant continu d'intensité variable de façon à provoquer son échauffement par effet Joule. La mesure de la température de la sonde (et de la particule) pourra alors être déduite des caractéristiques de la sonde et des éléments du circuit électrique et celle des variations d'intensité de la photoluminescence du microcristal induites par son échauffement. La confrontation des résultats obtenus par les deux voies permettra une approche de l'étalonnage en température de cette sonde thermique.

Nous finirons ce travail par l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM) sur lequel est montée la sonde thermorésistive de Wollaston munie d'une microparticule. Comme cette microparticule est sensible à tout changement de la température d'un matériau nous pouvons mesurer la température locale d'un échantillon en contact avec le microcristal fluorescent. Cette technique qui à coupler la microscopie à champ proche et la fluorescence nous permet d'obtenir une image cartographique de la température d'un microsystème chauffé par effet Joule. Le calcul de la température locale se fait toujours par application de la technique RIF.

Ce mémoire s'articule en 6 chapitres :

Dans le **premier chapitre** de cette thèse nous exposons les connaissances préliminaires sur les ions de terres rares dopants un matériau solide et en particulier les ions erbium et ytterbium avec lesquels nos cristaux sont dopés suivies de la spectroscopie optique de ces ions. Nous avons présentés les différents mécanismes d'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec les ions de terres rares. Nous avons examinés en détail les différents types de transfert d'énergie mis en jeu lors d'une excitation de l'ion luminescent. Nous décrivons les deux principaux mécanismes de la luminescence anti-Stokes : le transfert d'énergie non radiatif et l'absorption successive qui est responsable de l'émission verte.

Dans Le **deuxième chapitre** nous présentons la synthèse des cristaux $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ dopés Er^{3+} et codopés Er^{3+}/Yb^{3+} utilisés dans ce travail. Ces monocristaux ont été élaborés par la technique de Bridgman. Nous présentons ensuite les propriétés structurales et les propriétés physico-chimiques de ces cristaux. La deuxième partie de ce chapitre est consacré à la description de dispositif expérimental dont est équipé l'ECATHERM/GRESPI pour l'étude spectroscopique. Nous présentons le montage d'absorption et le diagramme d'énergie des ions Er^{3+} dopant la matrice $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$, puis le montage d'émission en insistant sur les sources d'excitation (laser à argon, laser à colorant et diode laser). Nous terminons ce chapitre par la

description des deux mécanismes d'excitation de l'émission verte des ions erbium utilisé dans ce travail pour la détermination de la température, soit par l'excitation directe du niveau rouge $^4F_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} à une longueur d'onde de 652 nm, soit par l'excitation de l'ion Yb^{3+} à une longueur 974.4 nm utilisé comme sensibilisateur pour l'ion Er^{3+} .

Nous exposons dans le **chapitre III** la théorie de la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF) pour la mesure de la température. L'application de la technique RIF est sujette à d'autres conditions que la thermalisation des deux niveaux émetteurs qui se sont présentées dans ce chapitre. Nous présentons tous les niveaux thermalisés des ions de terres rares qui peuvent être utilisés dans la technique RIF, en insistant sur l'ion erbium (Er^{3+}) et ses deux couples de raies ($^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(1)$) et ($^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(2)$) correspond aux longueurs d'onde (522, 549) (nm) et (522, 540) (nm) utilisés dans ce travail pour l'évaluation de la température d'échauffement.

Les chapitres IV, V et VI présentent les résultats expérimentaux et leur interprétation. Le **chapitre IV** est consacré à la mesure de la température d'échauffement du cristal massif $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ codopés Er^{3+}/Yb^{3+} d'épaisseur 0.3 mm chauffé par une diode laser (974.4 nm) et sondé par un laser rouge (652 nm) en appliquant la technique RIF de l'émission verte provenant des ions Er^{3+} excités par la radiation rouge au bord du cristal. Le laser rouge ayant une puissance de 100 mW qui ne provoque pas un échauffement du cristal. Nous focalisons le faisceau infrarouge sur trois endroits différents: à des distances de (d) : 0.5, 2 et 3 mm par rapport au bord de l'échantillon la où il y a l'impact du spot laser rouge. Les spectres d'émission verte excité par le laser rouge ont été enregistrés pour les trois endroits et pour des puissances du laser infrarouge allant de 20 à 900 mW. La mesure de la température d'échauffement du cristal due à l'excitation infrarouge se fait par l'utilisation des deux couples de raies ($^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(1)$) et ($^2H_{11/2}(1)$, $^4S_{3/2}(2)$). Ce choix nous permet de plus de précision sur la mesure de la température. Nous effectuons ensuite la mesure de la température en cinétique thermique. L'étude dynamique consiste à étudier la variation de la température du cristal au cours du temps. Les températures sont toujours évaluées à partir des variations d'intensités au cours du temps (60 seconde) pour chacune des raies intervenant dans la technique RIF (522, 540 et 549 nm) et ceci pour une puissance incidente de 900 mW du laser infrarouge.

Dans le **chapitre V** nous effectuons une mesure de la température à l'échelle micrométrique sur des microparticules de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ dopés Er^{3+} et codopés Yb^{3+}/Er^{3+} fixées à l'extrémité d'une sonde thermorésistive de Wollaston. Nous décrivons le processus délicat

de fixation des microparticules à l'extrémité de la sonde. Pour les microparticules la puissance seuil du laser rouge (652 nm) qui ne provoque pas un échauffement est fixé à 4.5 mW. Nous pouvons estimer la température d'échauffement de microcristal à partir des deux rapports des intensités mesurées (I_{522}/I_{549}) et (I_{522}/I_{540}). Nous faisons nos expériences pour différents longueurs d'onde (648, 652 et 655 nm) et pour des puissances allant de 8 à 40 mW. Pour terminer ce chapitre nous proposons l'étalonnage de la sonde thermique munie de la microparticule. La mesure de la température d'échauffement de la sonde parcourue par un courant électrique ($I=3.2$ à 38.4 mA) se fait à partir de l'émission fluorescente du microcristal comme précédemment et à partir des éléments constitutifs du circuit d'alimentation et des paramètres de la sonde thermique.

Dans le **chapitre VI** nous proposons la faisabilité d'une nouvelle technique d'imagerie thermique en utilisant une sonde thermorésistive munie à son extrémité d'une microparticule fluorescente (15 μm) utilisée dans le chapitre V à la pointe d'un microscope à force atomique (AFM). En contact avec une surface plus ou moins chaud, la fluorescence de la microparticule varie et permet de sonder toute variation de la température de la surface balayée. L'avantage d'utiliser un AFM est que le contrôle de la distance pointe/échantillon est très bon quelque soit l'échantillon à mesurer. Ce couplage entre la fluorescence et la microscopie à sonde locale nous permet de faire une cartographie de la température d'un microsystème en balayant une surface de 20 $\mu\text{m}\times 20$ μm . Nous avons passé un courant d'intensité 15 mA supposé pouvant engendrer un échauffement par effet Joule dans le microsystème. Le dispositif utilisé permet de révéler l'échauffement du microsystème de manière qualitative mais nécessite des améliorations pour une exploitation quantitative.

Chapitre I

CHAPITRE I : SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES

I. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares : notions générales

I.1 Propriétés optiques des ions Lanthanides

I.2 Configuration électronique

I.3 Niveaux d'énergie et champ cristallin

I.3.1 Niveaux d'énergie

I.3.2 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

I.3.3 Champ cristallin et l'effet Stark

I.4 Règles de sélection

I.5 Niveaux d'énergie des ions de terres rares étudiés ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$)

I.5.1 L'ion Erbium

a) Configurations

b) Termes et multiplets

I.5.2 L'ion Ytterbium

I.6 La luminescence des ions Er^{3+} et Yb^{3+}

I.7 Transitions des ions de terres rares dans les solides

I.7.1 Transitions radiatives des ions de terres rares

I.7.2 Les transitions non radiatives

I.7.3 Relaxation multiphonons

I.7.4 Les transferts d'énergie

I.7.5 Types de transfert d'énergie

1) Transfert direct

2) Migration de l'énergie

3) Relaxation croisée

4) Addition de photons par transfert d'énergie

I.8 Transfert d'énergie par up-conversion

Références

I. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares : notions générales

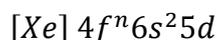
Avant de présenter les divers résultats expérimentaux que nous avons obtenus, concernant la mesure de la température de nos échantillons fluorures par la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF), il est nécessaire d'introduire tous les différentes notions théoriques qui constituent les bases de nos analyses.

Ainsi, dans un premier temps nous rappelons l'origine des niveaux d'énergie des ions de terres rares dans un milieu solide. Ensuite nous présentons les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions de terres rares.

I.1 Propriétés optique des ions Lanthanides

L'erbium et l'ytterbium avec lesquels nos cristaux sont dopés, font partie de la famille des **lanthanides** dont le numéro atomique est compris entre $Z = 57$ (Lanthane) et $Z = 71$ (Lutétiun). Ils sont souvent associés à l'yttrium et au scandium pour former la famille des ions de **terres rares**. Selon les chimistes les terres rares comprennent tous les éléments chimiques de la colonne III B du tableau de Mendeleïev à savoir le scandium, l'yttrium et tous les lanthanides. Les physiciens se bornent aux seuls lanthanides et certains auteurs excluent même le lanthane car il ne possède pas d'électron 4f dans sa configuration fondamentale [1].

Ces atomes de terres rares sont caractérisés par la structure électronique du Xénon $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$, à laquelle s'ajoutent deux électrons 6s, n électrons 4f et éventuellement un électron 5d pour les atomes de cérium, Gadolinium et Lutétium. Leur configuration électronique s'écrit alors :



Où n varie de 0 à 14 en parcourant les lanthanides du lanthane au lutétium.

Généralement, les ions de terres rares sont incorporés aux matrices solides dans leur état électronique trivalent. Ils possèdent des propriétés optiques plus importantes que celles des atomes neutres lorsqu'ils sont utilisés comme des ions actifs dans des matrices pour les études de luminescence. En effet, dans l'état trivalent, les atomes perdent les électrons de la couche 6s et un électron de la couche 4f pour former les ions trivalents TR^{3+} ayant la structure électronique $[Xe] 4f^n$, les couches 5s et 5p restent intactes. La configuration électronique fondamentale est $4f^n$ et la première configuration excitée est $4f^{n-1}5d$.

Les propriétés optiques et magnétiques de ces ions dépendent donc de la configuration électronique de leur couche interne $4f$, protégée partiellement de l'extérieur par les couches pleines $5s$ et $5p$ qui forment un écran vis-à-vis de la matrice hôte. Ils sont par conséquent peu sensibles aux perturbations externes.

Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} et Tm^{2+}). Bien que ces ions présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment par la présence de larges bandes d'émission, nous nous sommes limités au cours de cette thèse à l'étude des ions trivalents et plus précisément des ions Er^{3+} et Yb^{3+} .

I.2 Configuration électroniques

Un ion trivalent de terre rare est donc plus simple que l'atome correspondant. Dans leur état fondamental, ils ont seulement des électrons $4f$ en plus de la structure de base du xénon. Le tableau I.1 donne le nombre d'électrons $4f$ de ces ions et leur symbole spectroscopique classique qui décrit l'état fondamental de cet ion.

Une particularité très importante des ions TR^{3+} , considérés ici au sens des spectroscopistes du Ce^{3+} à Yb^{3+} , ce que l'on appelle couramment "la contraction des lanthanides": l'énergie et l'extension spatiales de la fonction d'onde associée à un électron $4f$ chutent brutalement à partir du cérium. Ainsi, comme l'a montré Mayer [2], l'électron $4f$ du néodyme sera environ cinq fois plus lié que celui du lanthane. L'explication de ce phénomène physique est la suivante: alors que pour l'atome de lanthane la fonction d'onde $4f$ est essentiellement située en dehors de la structure électronique du xénon, dans le cas du néodyme la fonction d'onde $4f$ s'est contractée à tel point que son maximum se trouve à l'intérieur des couches pleines $5s^2 5p^6$. On ne rencontre pas cet effet pour les électrons s , p ou d et cette contraction propre aux lanthanides est due au blindage imparfait d'un électron $4f$ par les autres électrons appartenant à la même sous-couche électronique. L'écrantage partiel des électrons $4f$ provoque ainsi la contraction de l'ensemble de la couche $4f$. Cette contraction de la couche f se manifeste aussi par la diminution de la taille des ions lorsque leur numéro atomique augmente.

Les électrons appartenant à la couche interne incomplète $4f^n$ (électrons optiquement actifs) vont ainsi se trouver écrantés de l'environnement cristallin par les couches externes complètement remplies $5s^2 5p^6$. En conséquence, l'interaction de l'ion de terre rare TR^{3+} avec le champ cristallin sera considérée comme très faible devant la répulsion coulombienne entre les électrons et l'interaction spin-orbite.

Terre rare		TR	TR ²⁺	TR ⁺³
Lanthane	La	[Xe] 6s ² 5d ¹	5d ¹	--
Cérium	Ce	[Xe] 6s ² 4f ²	4f ²	4f ¹
Praséodyme	Pr	[Xe] 6s ² 4f ³	4f ³	4f ²
Néodyme	Nd	[Xe] 6s ² 4f ⁴	4f ⁴	4f ³
Prométhium	Pm	[Xe] 6s ² 4f ⁵	4f ⁵	4f ⁴
Samarium	Sm	[Xe] 6s ² 4f ⁶	4f ⁶	4f ⁵
Europium	Eu	[Xe] 6s ² 4f ⁷	4f ⁷	4f ⁶
Gadolinium	Gd	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷
Terbium	Tb	[Xe] 6s ² 4f ⁹	4f ⁹	4f ⁸
Dysprosium	Dy	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	4f ¹⁰	4f ⁹
Holmium	Ho	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	4f ¹¹	4f ¹⁰
Erbium	Er	[Xe] 6s ² 4f ¹²	4f ¹²	4f ¹¹
Thulium	Tm	[Xe] 6s ² 4f ¹³	4f ¹³	4f ¹²
Ytterbium	Yb	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	4f ¹⁴	4f ¹³
Lutétium	Lu	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	5d ¹	4f ¹⁴

Tableau I.1: Configurations électroniques des différents ions de terres rares trivalents et leurs multiplets fondamentaux [3].

I.3 Niveaux d'énergie et champ cristallin

I.3.1 Niveaux d'énergie

Les électrons de la couche $4f$, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de la lumière lors du passage de l'ion d'un état initial φ_i à un état final φ_j pour lequel $E_j - E_i = h\nu$. Les spectres optiques des ions de terres rares insérés dans une matrice cristalline sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration fondamentale $4f^n$. Les positions de ces niveaux sont déterminées par les interactions coulombiennes, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin.

Les niveaux d'énergie de la configuration $4f$ des ions lanthanides sont dégénérés en $C_{14}^n = 14!/n!(14-n)!$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet des perturbations suivantes :

- *L'interaction coulombienne* : provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .
- *Le couplage Spin-Orbite* : éclate ensuite chaque terme en multiplets $^{2S+1}L_J$ distants entre eux de quelques 10^3 cm^{-1} .
- *L'effet du champ cristallin* : lève partiellement ou totalement la dégénérescence des différents multiplets en donnant les sous-niveaux Stark Γ_i . L'éclatement des sous-niveaux Stark correspondant à un multiplet donné est quelques 10^2 cm^{-1} . L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare, à partir de la configuration $4f^n$ sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la figure I.1.

L'équipe de l'université John Hopkins (Baltimore, Maryland) dirigée par le professeur Dieke [4] a déterminé un nombre très important de niveaux d'énergie pour l'ensemble des treize ions de terres rares trivalents dans la matrice cristalline LaCl_3 . Dieke a rassemblé ces résultats dans un diagramme qui constitue depuis un outil quotidien pour tout spectroscopiste des ions de terres rares trivalents. Ce schéma des niveaux d'énergie de tous les lanthanides trivalents a été donné dans les années soixante pour des énergies jusqu'à 42000 cm^{-1} . Récemment, il a été étendu jusqu'à 70000 cm^{-1} dans le cas des ions de terres rares dans le LiYF_4 [5]. La figure I.2 représente les niveaux d'énergie des ions TR^{3+} dans la matrice LaF_3 [6].

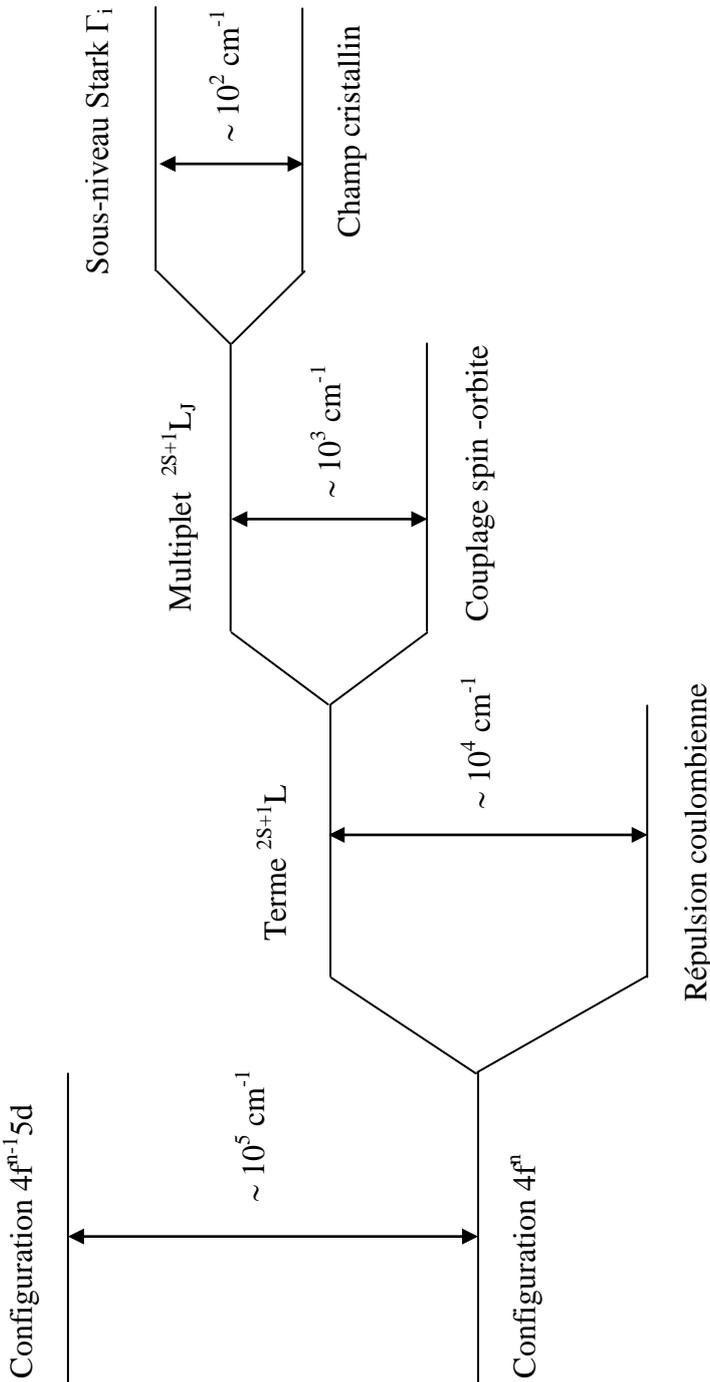


Figure I.1: levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de différentes interactions.

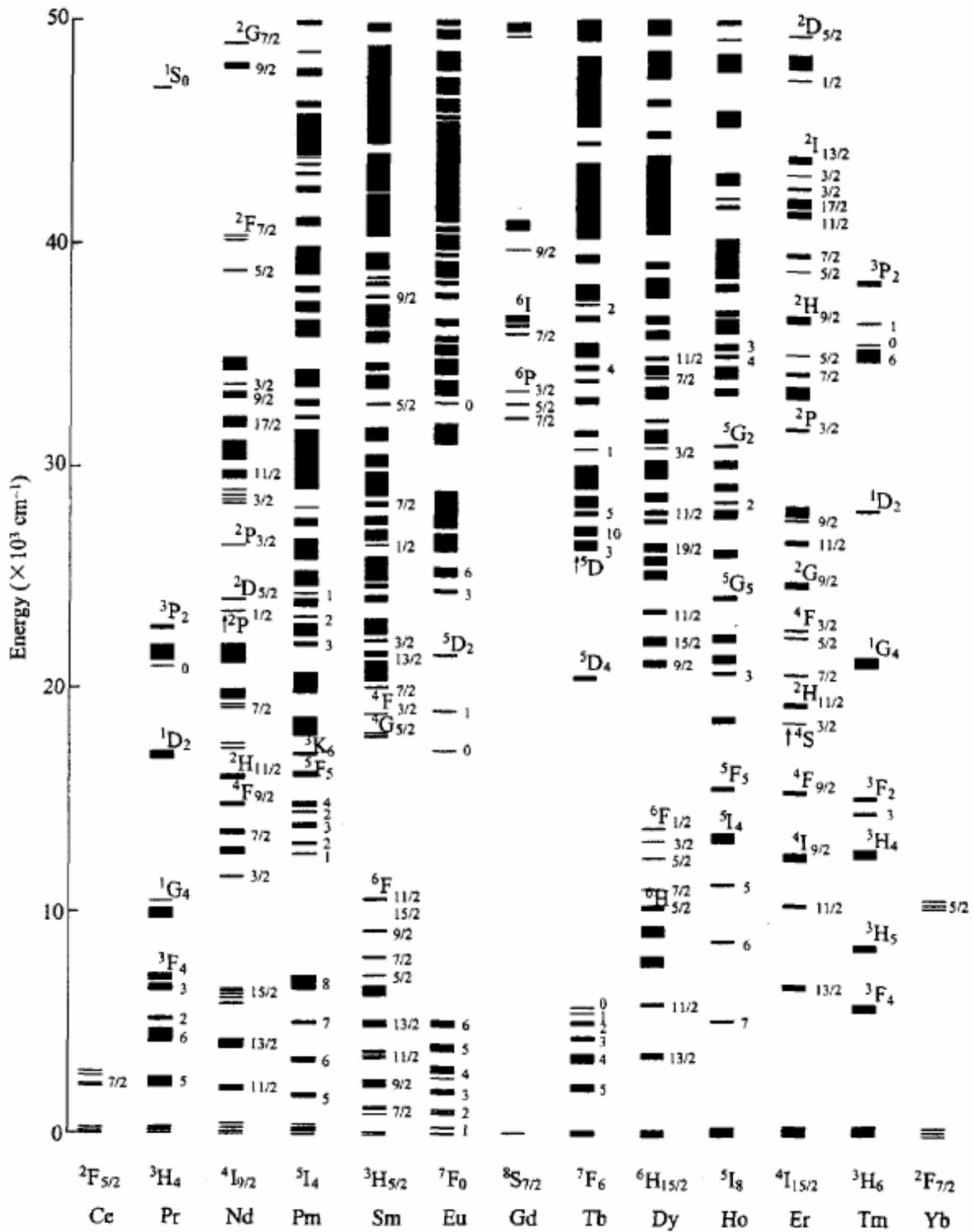


Figure I.2: Niveaux d'énergie des ions de terres rares trivalents dans LaF_3 [6].

I.3.2 Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

Pour comprendre comment sont obtenues les positions des niveaux d'énergie des ions de terres rares schématisés dans la figure I.1 nous devons analyser le rôle joué par les différents termes qui composent l'hamiltonien H décrivant les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare inclus dans une matrice cristalline [7, 8].

L'hamiltonien H représentant l'ion TR^{3+} dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et l'hamiltonien de l'interaction des électrons de la couche active $4f$ avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin :

$$H = H_{ion\ libre} + H_{champ\ cristallin} \quad (I.1)$$

L'hamiltonien de l'ion libre (de charge Ze possédant n électrons sur la couche $4f$) se compose lui aussi de plusieurs termes, dont les principaux, les seuls dont nous parlerons ici, sont :

$$H_{ion\ libre} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^{i=n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (I.2)$$

avec :

$\frac{\vec{p}_i^2}{2m}$: L'opérateur énergie cinétique du $i^{\text{ème}}$ électron (de masse m et de charge $-e$).

$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$: L'opérateur attraction coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau (de charge Ze).

$\xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$: L'hamiltonien de couplage spin-orbite du $i^{\text{ème}}$ électron.

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$: L'opérateur répulsion coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ électron.

(l'inégalité $i > j$ est nécessaire pour éviter de compter deux fois un terme en r_{ij} , r_i représente la distance du noyau à l'électron i et r_{ij} la distance de l'électron i à l'électron j , \vec{l}_i le moment cinétique orbital de l'électron i , \vec{s}_i le moment cinétique de spin de chaque électron, $\xi(r_i)$ la constante du couplage spin-orbite).

L'hamiltonien du champ cristallin H_{cc} décrit l'influence du champ électrique créée par les charges qui entourent la terre rare. L'hamiltonien H_{cc} intervient seulement comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion libre car les niveaux $4f$ sont protégés de l'influence directe de l'environnement ionique de la terre rare par les orbitales $5s$ et $5p$.

Les états propres ψ d'un système sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.3})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système et E l'énergie du système dans l'état ψ . La résolution de cette équation permet de la détermination théorique des valeurs propres (les énergies E) et des fonctions propre (les états ψ).

I.3.3. Champ cristallin et effet Stark

D'une manière générale, lorsqu'un ion de terre rare est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis au champ cristallin créé par les ions voisins de la matrice sur ses électrons $4f$.

La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de terre rare. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion de terre rare. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ qui se décomposent en $(2J+1)$ sous niveaux Stark si J est entier, et en $(J+1/2)$ sous niveaux si J est demi-entier. Le nombre des sous niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de l'ion de terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle [9, 10].

Dans le cas des ions TR^{3+} , l'effet du champ cristallin est faible car ces ions présentent la particularité d'avoir leur couche $4f$ protégée du champ cristallin par les couches saturées $5s$ et $5p$. L'interaction de champ cristallin n'est pas négligée mais cette dernière contribue faiblement et entraîne un éclatement de quelques centaines de cm^{-1} des niveaux (Figure I.3).

Donc l'interaction de champ cristallin joue un rôle limité sur la position des niveaux d'énergie, mais elle diffère cependant d'une matrice à une autre, et conduit à des variations importantes de l'éclatement et des séquences de ces niveaux. Ses variations sont représentées (figure I.4) pour les matrices laser les plus étudiées [11].

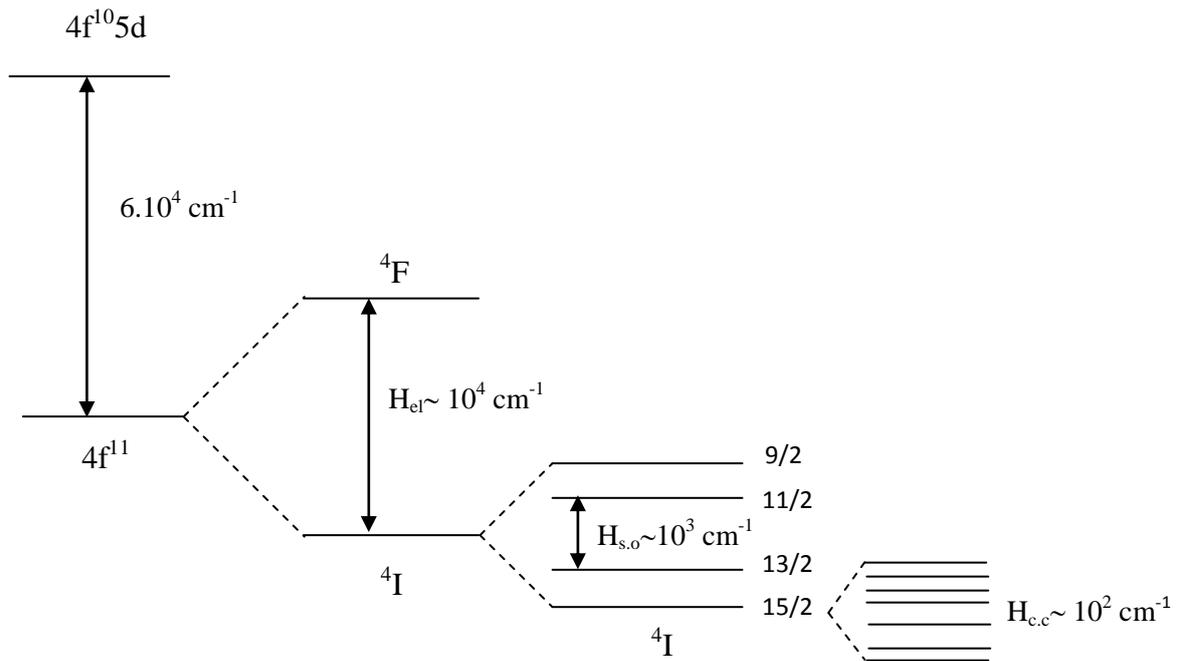


Figure I.3: Eclatement de la configuration $4f^{11}$ (Er^{3+}) sous l'effet des différents termes de l'hamiltonien ($H=H_{conf}+H_{el}+H_{s.o}+H_{c.c}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes.

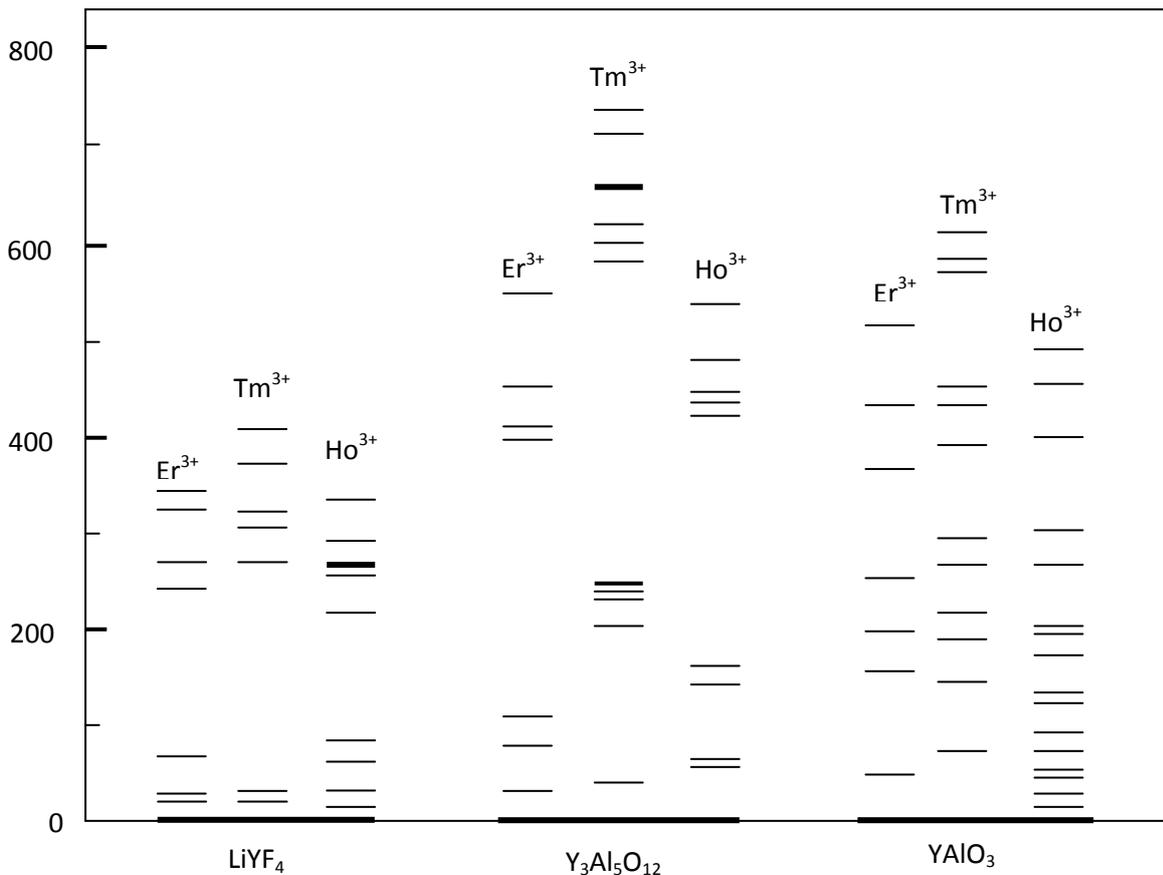


Figure I.4 : Sous niveaux Stark du niveau fondamental des ions Er^{3+} , Tm^{3+} et Ho^{3+} Dans les matrices YLF, YAG et YAP [11]

I.4 Règles de sélection

Dans le paragraphe précédent nous avons décrit les niveaux d'énergie associés aux ions de terres rares dans une matrice hôte. L'interaction de ces ions avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie, transitions régies par des règles de sélection. L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [12] : les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques.

Les transitions dipolaires électriques, lorsqu'elles sont permises, sont les plus intenses. Elles ont une probabilité de transition de l'ordre de 10^8 s^{-1} . Elles doivent vérifier la règle de Laporte donnée par $\Delta l = \pm 1$. Ceci impose que les transitions permises s'accompagnent d'un changement de parité [13]. Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration $4f$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1}5d$. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelés *transitions dipolaires forcés*. En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [14, 15] décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcés :

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta L \leq 6 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 6$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par :

$$\begin{array}{ll} \Delta l = 0 \text{ (pas de changement de parité)} & \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta L = 0, \pm 1 & \Delta S = 0 \end{array}$$

I.5 Niveaux d'énergie des ions de terre rares étudiés (Er³⁺/Yb³⁺)

Dans ce travail nous avons utilisés des matériaux fluorures dopés erbium (Er³⁺) ou codopés erbium, ytterbium (Er³⁺/Yb³⁺). Les ions Yb³⁺ jouent le rôle d'absorbeur et les ions Er³⁺ agissent comme des émetteurs de la luminescence.

I.5.1 L'ion Erbium

a) Configurations

D'après le tableau I.1, dans sa configuration fondamentale, l'ion Er³⁺ compte onze électrons optiquement actifs dans la sous couche $4f$.

Le multiplet fondamental de sa première configuration excitée $[Xe]4f^{10}5d$ est situé à plus de 60000 cm^{-1} . Ainsi, les transitions entre $4f^{11}$ et $4f^{10}5d$ auront généralement lieu dans le domaine ultraviolet. La première configuration excitée aura cependant une grande importance en permettant des transitions dipolaires électriques entre multiplets appartenant à une même configuration. La dégénérescence de la configuration $4f^{11}$ est :

$$d(4f^{11}) = C_{14}^{11} = 364$$

Cette dégénérescence ne pourra pas être totalement levée par les différentes perturbations concernant l'ion libre et par le champ électrique dû aux ligands et ceci quelle que soit la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion Er³⁺.

b) Termes et multiplets

L'ion erbium (Er³⁺) possède 17 termes spectroscopiques dont 12 doublets ($^2H(1)$, $^2H(2)$, $^2G(1)$, $^2G(2)$, $^2F(1)$, $^2F(2)$, $^2D(1)$, $^2D(2)$, 2P , 2L , 2K et 2I) et 5 quartets (4I , 4G , 4F , 4D et 4S) qui donne naissance à 41 niveaux de structure fine(cf. l'article de Weber [16]). L'état fondamental est $^4I_{15/2}$. Les niveaux d'énergie $4f$ correspondant à chaque état possible $^{2S+1}L_J$ de l'ion Er³⁺ sont schématisés sur la figure I.5.

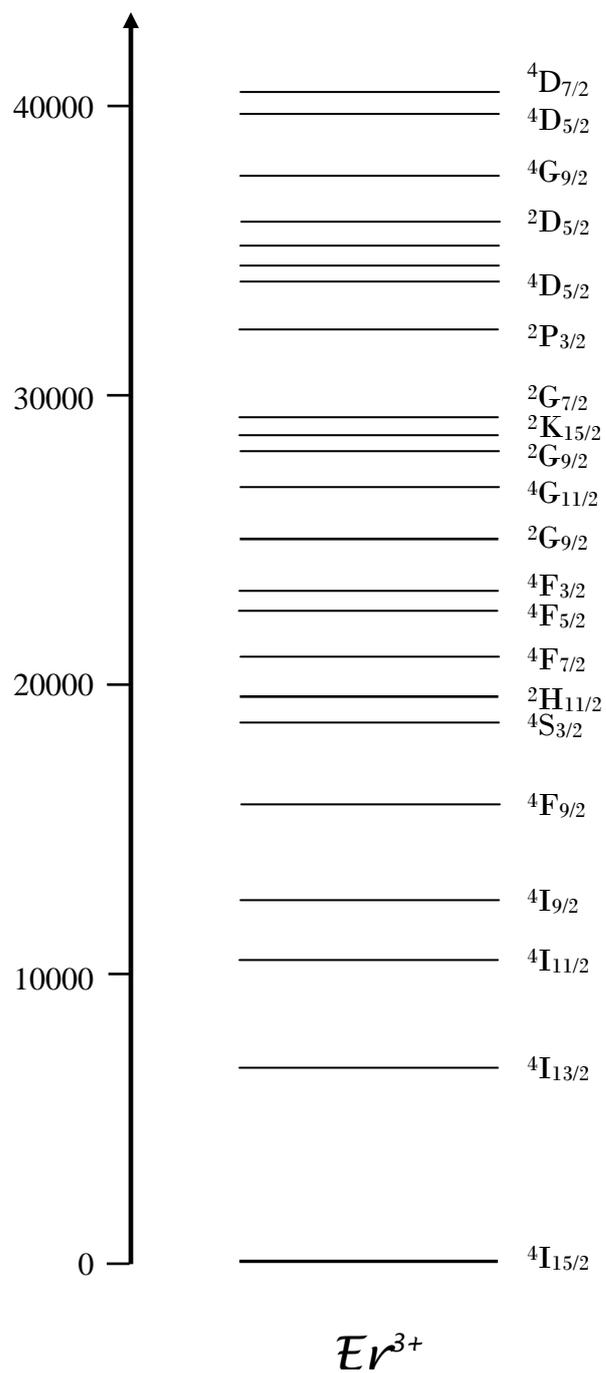


Figure I.5 : Diagramme énergétique des ions Erbium

I.5.2 L'ion Ytterbium

L'absorption de l'erbium étant relativement faible, des ions ytterbium sont alors incorporés afin d'améliorer l'absorption de la pompe. L'ion ytterbium de numéro atomique $Z = 70$ est l'avant dernier élément qui appartient à la famille lanthanides, et que nous utilisons dans cette étude pour le codopage de nos matrices.

Les ions Yb^{3+} sont généralement utilisées comme sensibilisateurs de l'erbium car l'unique niveau excité ${}^2\text{F}_{5/2}$ correspond au niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion erbium ce qui permet un transfert d'énergie de l'ytterbium vers l'erbium. L'ytterbium est un système simple de deux niveaux d'énergie (${}^2\text{F}_{7/2}$ et ${}^2\text{F}_{5/2}$) et possède un niveau absorbant entre 960 nm et 1000 nm. L'absorption à 980 nm (transition ${}^2\text{F}_{7/2}$ à ${}^2\text{F}_{5/2}$) s'accompagne d'un transfert d'énergie de l'ion ytterbium (niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$) vers l'ion erbium (niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$) schématisé sur la figure I.6.

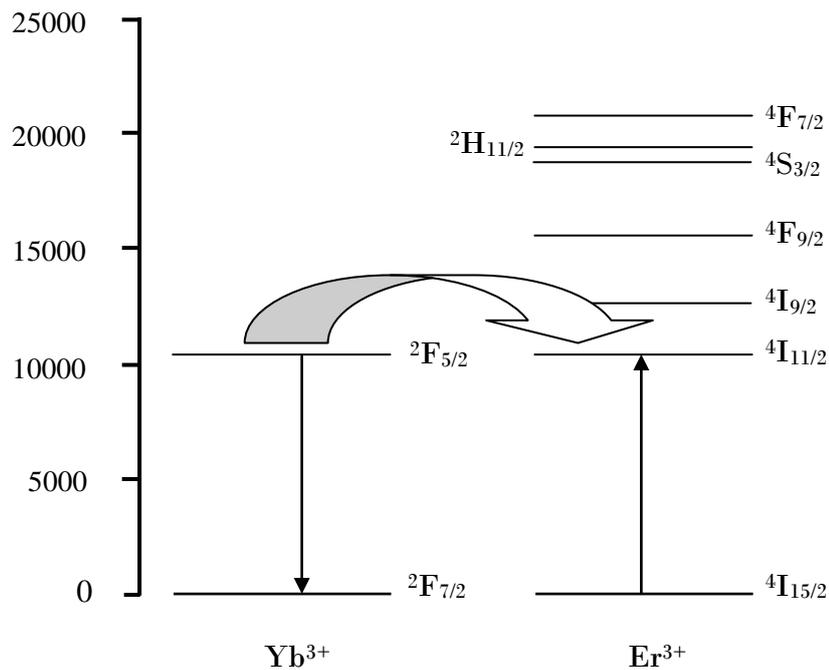


Figure I.6 : Schéma de transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

I.6 La luminescence des ions Er^{3+} et Yb^{3+}

Les matériaux codopés aux ions Er^{3+} et Yb^{3+} sont des matériaux fluorescents bien connus car ils sont souvent utilisés dans les amplificateurs optiques [17]. Ils possèdent de nombreuses raies de fluorescence dans le proche infrarouge (975 nm et 1550 nm) et dans le visible (400 nm, 520 nm, 550 nm, 660 nm) [18, 19]. Les raies de fluorescence à 520 nm et 550 nm sont des transitions interdites mais sont rendues partiellement possibles grâce au champ cristallin du matériau hôte. Les transitions du domaine spectral visible peuvent être observées après une excitation dans l'ultraviolet ou le bleu (excitation Stokes) ou après excitation dans le proche infrarouge (excitation anti-Stokes). Cette dernière généralement effectuée vers 980 nm, implique l'absorption de deux photons. On appelle ce phénomène l'up-conversion. C'est un mécanisme non-linéaire facilité par le codopage du matériau avec les ions Yb^{3+} qui possèdent une large bande d'absorption autour de 980 nm [20].

La figure I.7 présente les différents niveaux d'absorption et les différentes transitions possibles de l'ion erbium, principalement dues à des interactions dans la couche 4f.

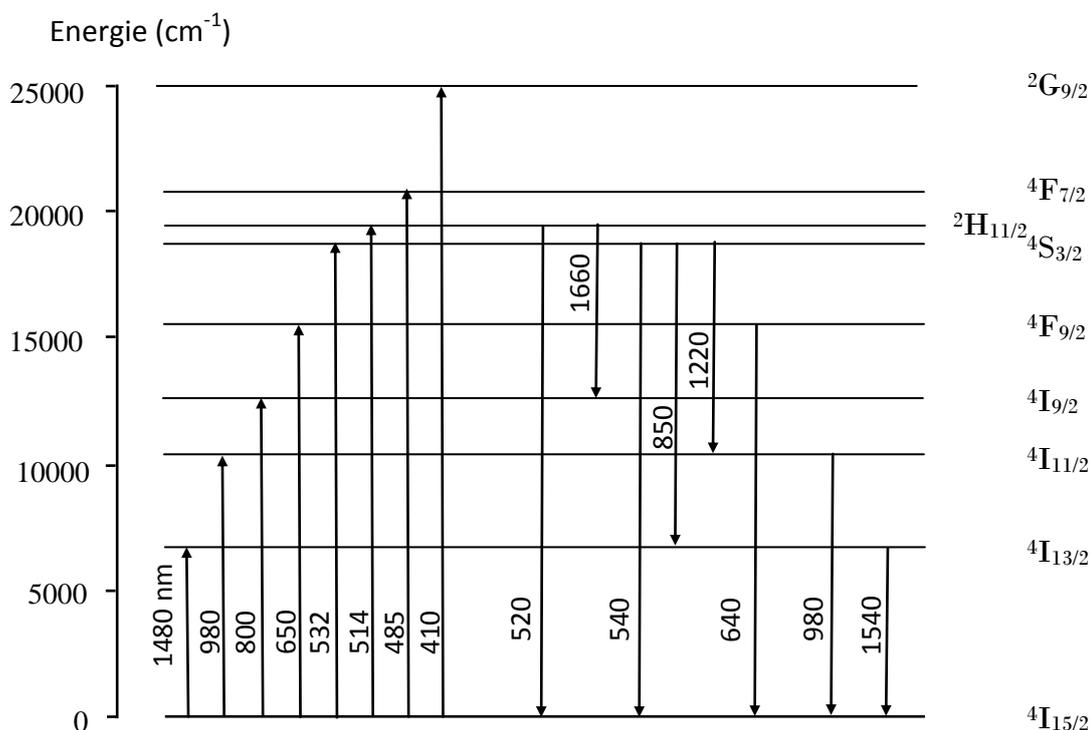


Figure I.7 : Les différents niveaux d'absorption et les différentes transitions possibles de l'ion erbium

I.7 Transitions des ions de terres rares dans les solides

Les ions de terres rares excités par un rayonnement électromagnétique se désexcitent de manière radiative (émission de photon) mais également par différents phénomènes non radiatifs. Dans cette partie, nous examinons en détail ces processus de désexcitation, en particulier la relaxation multiphonons et les interactions entre les ions de terres rares.

I.7.1 Transitions radiatives des ions de terres rares

Suite à une excitation lumineuse, les transitions optiques entre deux états électroniques d'un ion de terre rare sont essentiellement de nature dipolaire électrique et dipolaire magnétique. Les transitions dipolaires magnétiques sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Il existe trois types de transitions radiatives qui sont représentées sur la figure I.8. Après absorption d'un photon incident d'énergie $E_2 - E_1 = h\nu$, deux processus peuvent avoir lieu : le premier est induit par le photon incident (appelé émission stimulée ou induite) alors que le deuxième a lieu indépendamment du flux lumineux (appelé émission spontanée) et donne naissance à un photon dont la direction est aléatoire. A l'opposé, le photon émis par l'émission stimulée est en tout points identique au photon incident (fréquence, direction de propagation et polarisation). Pour provoquer cette émission stimulée, il est nécessaire d'atteindre un régime d'inversion de population entre E_1 et E_2 , par excitation lumineuse (on parle dans ce cas de pompage optique) ou électrique.

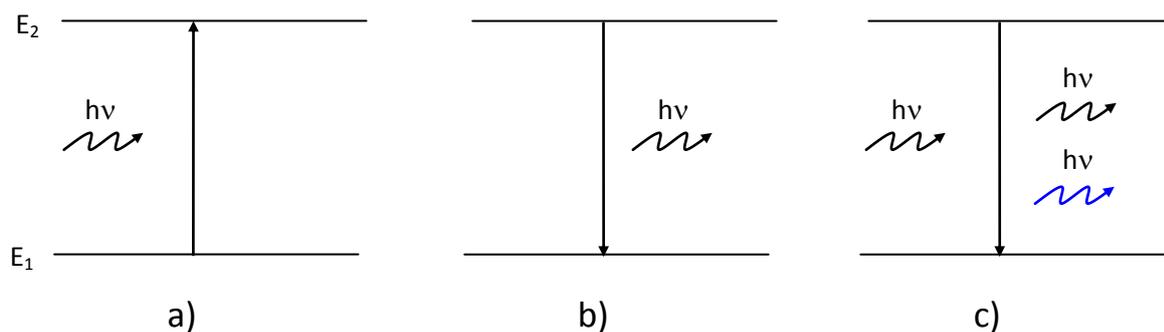


Figure I.8 : transitions entre deux niveaux d'énergie 1 et 2

- Absorption : le système passe de l'état 1 à l'état 2 par absorption d'un photon de fréquence ν telle que $E_2 - E_1 = h\nu$.*
- Emission spontanée : la direction de propagation du photon émis est aléatoire.*
- Emission stimulée : l'impact d'un photon de fréquence ν incident sur le système provoque l'émission d'un nouveau photon identique en tous points (fréquence, direction de propagation et phase).*

I.7.2 Les transitions non radiatives

Un ion de terre rare dans un état excité peut se désexciter comme nous l'avons vu de manière radiative par émission de lumière, mais aussi de manière non radiative par émission de phonon. Ces processus non radiatifs peuvent être séparés en deux catégories: les transitions dues à une interaction entre l'ion dopant et la matrice hôte (couplage électrons-phonons) et celles dues à une interaction de type dipôle-dipôle entre deux ions de terres rares.

I.7.3 Relaxation multiphonons

Lorsque les ions de terres rares se trouvent dans des niveaux excités, ils peuvent transférer leur surplus d'énergie au réseau cristallin par création simultanée de plusieurs phonons (quanta d'énergie vibrationnelle). C'est le phénomène de relaxation multiphonon. La probabilité de ce processus dépend de la température [21, 22] :

$$W_{MP}(T) = W_0[1 + n(\nu)]^p \quad (\text{I.4})$$

Où p est le nombre de phonons nécessaire pour combler l'écart énergétique entre les niveaux (l'entier le plus petit tel que $h\nu/p$ soit inférieur à l'énergie maximum des phonons de la matrice), W_0 est le taux de relaxation à 0 K et $n(\nu)$ est le nombre de Bose :

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{I.5})$$

W_0 est généralement donné par une loi semi-empirique dite loi de gap : le taux de relaxation décroît exponentiellement avec l'augmentation de l'écart énergétique :

$$W_0 = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (\text{I.6})$$

où $C(s^{-1})$ et $\alpha(cm)$ sont deux constantes positives qui ne dépendent que de la matrice cristalline. C et α sont, en particulier indépendantes de l'ion de terre rare considéré ainsi que des niveaux énergétiques impliqués. En pratique ces constantes empiriques sont obtenues à l'aide des ajustements théoriques utilisant les équations (I.5) et (I.6), à partir des probabilités de relaxation non-radiative déterminées pour différents niveaux énergétiques de plusieurs ions terres rares, dans la même matrice.

I.7.4 Les transferts d'énergie

Lorsque la concentration en ions terres rares est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des ions atteint quelques nm, c'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint 10^{27} m^{-3} . Si les ions se trouvent en amas, l'interaction peut se produire dès 10^{23} ions/m^3 . Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur (D) va céder son énergie à un ion accepteur (A) sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ($\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) ou non ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) (c'est les deux cas étudiés dans notre travail). Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [23]. La probabilité de transfert d'énergie est reliée au recouvrement entre l'émission de l'ion donneur et l'absorption de l'ion accepteur. On peut distinguer entre un transfert radiatif et non radiatif, un transfert résonant et un transfert assisté par des phonons.

✓ Transfert d'énergie résonant

Dans ce cas, l'ion donneur D dans son état excité va relaxer vers son état fondamental, ou un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et ainsi passer de son niveau fondamental vers un de ces niveaux excités. Cette énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'une impureté, dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons (Figure I.9).

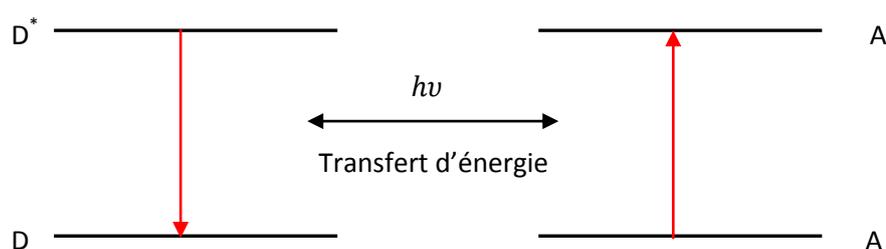


Figure I.9 : *Transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental*

✓ Transfert d'énergie assisté de phonons

Dans certains cas, la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait soit absorption soit émission

de phonons, suivant que l'énergie de la transition $D^* \rightarrow D$ est supérieure ou inférieure à celle de la transition $A \rightarrow A^*$ (Figure I.10 a, b).

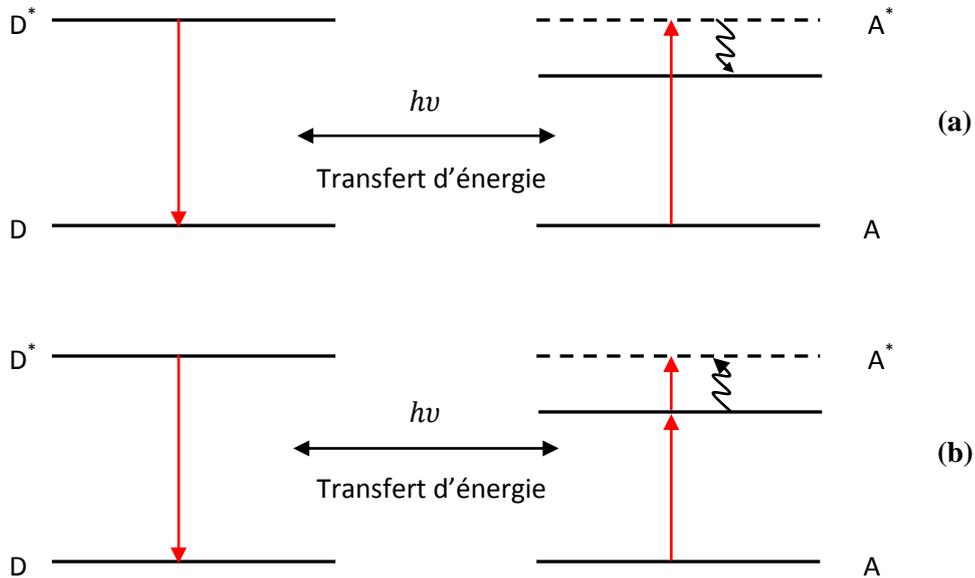


Figure I.10: *Transfert assisté par émission de phonons (a), transfert assisté par absorption de phonons (b)*

I.7.5 Types de transfert d'énergie

Les processus de transfert d'énergie dans les systèmes dopés erbium sont connus depuis longtemps [24, 25], mais l'étude de l'importance de ces processus reste malgré tout nécessaire chaque fois qu'on aborde un nouveau matériau. Dans le cas de nos matrices dopés Er^{3+} , il y a quatre types de processus qui peuvent intervenir.

1) Transfert direct

Le transfert direct, décrit dans la figure I.9 est le processus à travers lequel deux ions, un dans un état excité (donneur), l'autre dans l'état fondamental (accepteur), peuvent échanger leur énergie.

2) Migration de l'énergie

La migration de l'énergie ou la *diffusion de l'excitation* consiste en une suite de transferts directs se produisant de proche en proche, jusqu'à ce que l'énergie soit transférée à un atome qui joue le rôle d'un piège et qui la dissipe de manière non radiative.

3) Relaxation croisée

Ces processus peuvent mettre en jeu des ions différents ou de même nature. Le transfert est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre E_D (excité initial) et E_D (fondamental) (Figure I.11). Quand ce transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parlera d'auto-extinction.

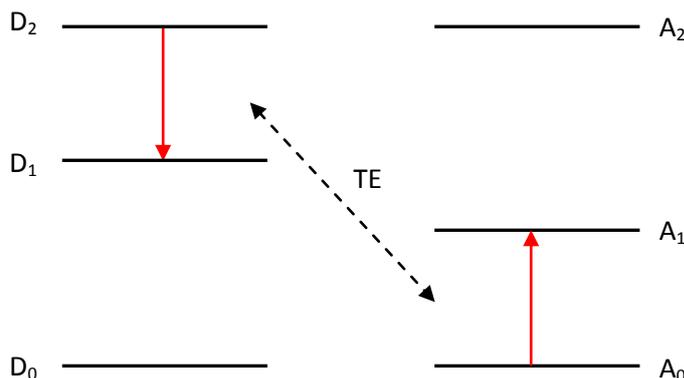


Figure I.11 : *principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée*

4) Addition de photons par transfert d'énergie

Dans le cas du processus d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE), qui est analogue à la relaxation croisée, les deux ions donneur et accepteur, se trouvant cette fois-ci tous les deux dans l'état excité, échangent leur énergie. La figure I.12 présente deux possibilités d'APTE, une résonnante (a) et une non résonnante (b), assistée par des phonons. Il conduit à une émission d'énergie plus élevée que l'énergie d'excitation et sa probabilité augmente avec la puissance de pompe. Il est donc possible de produire par exemple une radiation visible à partir d'une radiation dans l'infrarouge.

La probabilité des mécanismes de relaxation croisée et APTE 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. Tous les mécanismes vus précédemment contribuent au peuplement et dépeuplement d'un niveau énergétique.

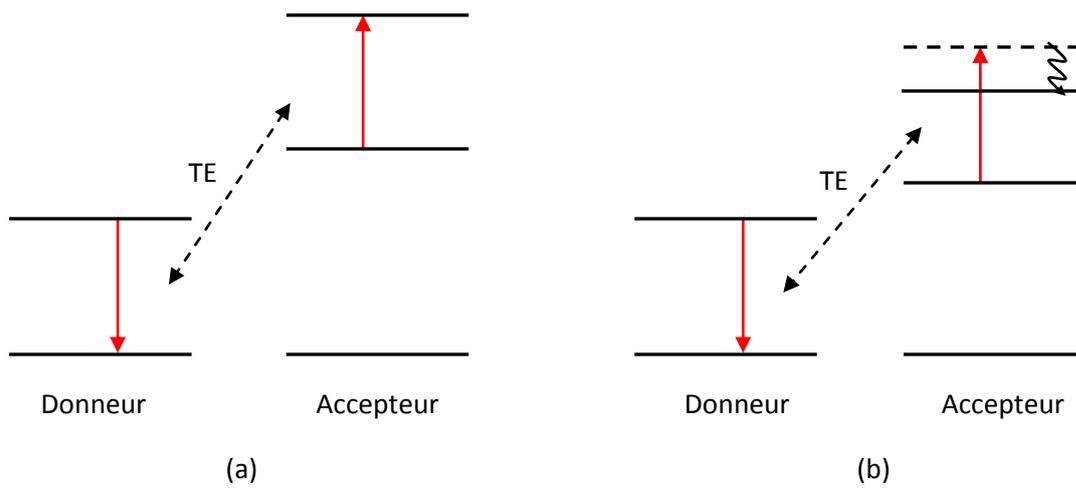
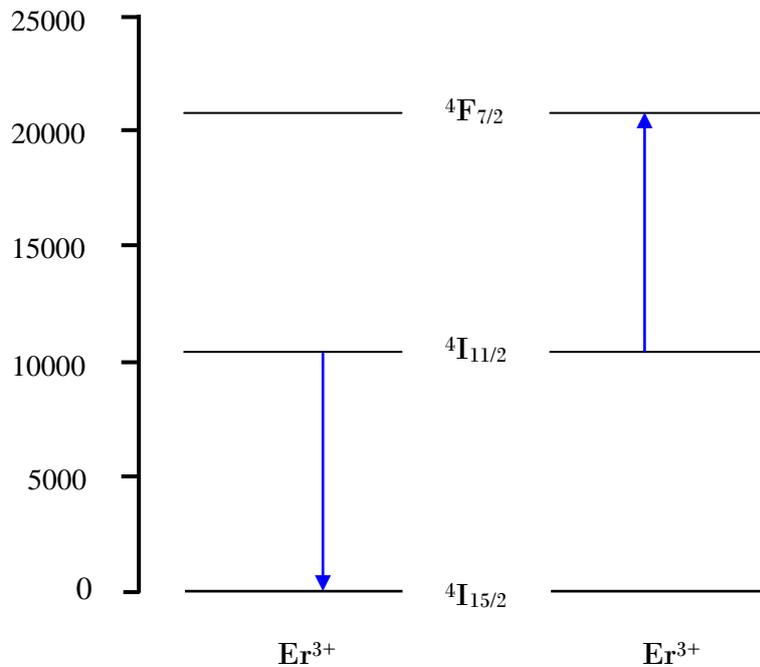


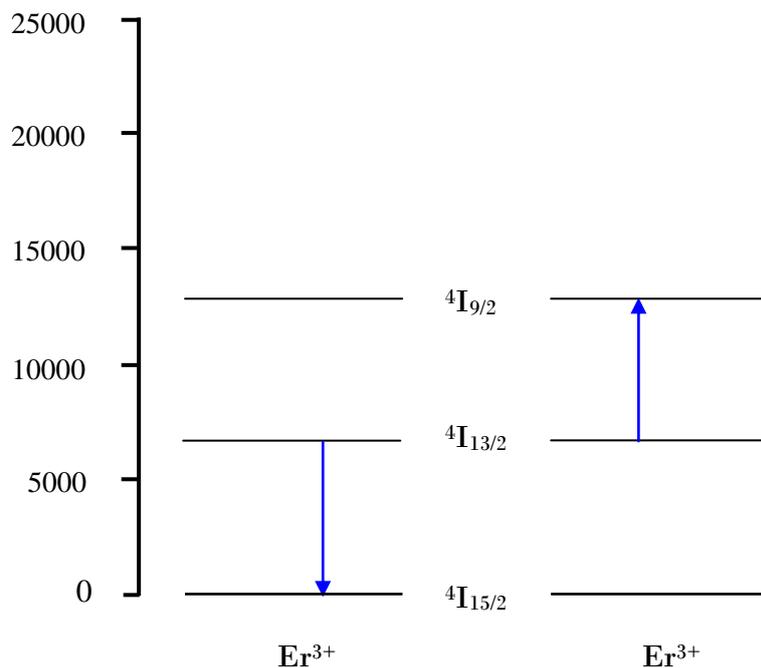
Figure I.12 : Principe d'addition de photons par transfert d'énergie (a) transfert résonant, (b) transfert non résonant

Pour l'ion Er^{3+} inséré dans nos matrices les processus de relaxations croisées possibles sont schématisés dans la figure I.13 [24, 26-28].

(a) **Niveau $^4\text{I}_{11/2}$:** $(^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{11/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{F}_{7/2})$



(b) Niveau $^4I_{13/2}$: ($^4I_{13/2}, ^4I_{13/2}$) \rightarrow ($^4I_{15/2}, ^4I_{9/2}$)



(c) Niveau $^4S_{3/2}$: ($^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}$) \rightarrow ($^4I_{13/2}, ^4I_{9/2}$)

($^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}$) \rightarrow ($^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}$)

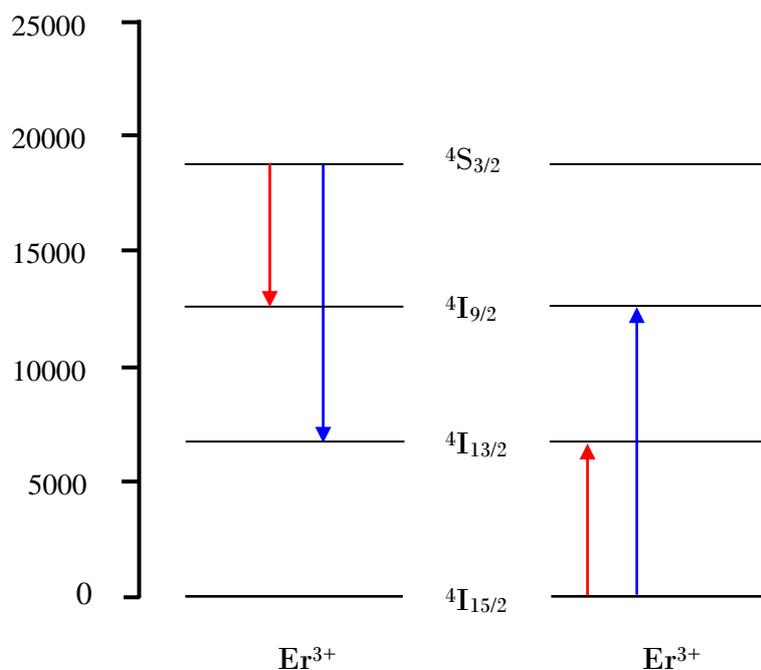


Figure I.13 : Transferts d'énergie par relaxation croisée des ions Er^{3+}

Pour l'ion Yb^{3+} utilisé dans ce travail comme sensibilisateur de l'ion erbium (Er^{3+}) les transferts d'énergie sont présentés sur la figure I.14 : [${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$] \rightarrow [${}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$]

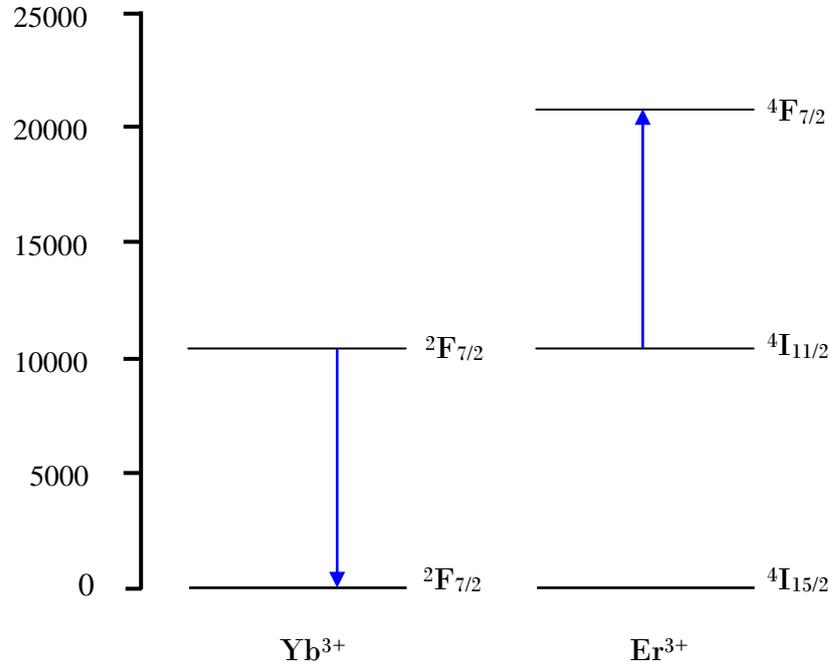


Figure I.14 : Transfert d'énergie entre l'ion sensibilisateur Yb^{3+} et l'ion activateur Er^{3+}

I.8 Transfert d'énergie par up-conversion

Le terme up-conversion signifie que le photon de fluorescence émis possède une longueur d'onde plus courte que celles des photons ayant servi au pompage optique.

La figure I.15, rassemble les deux principaux processus d'up-conversion utilisés dans cette étude: l'absorption successive de deux photons et l'addition de photons par transfert d'énergie. D'autres processus d'up-conversion possèdent des probabilités plus faibles, ils sont présentés dans l'article de Auzel [29].

Dans l'absorption successive de deux photons [30], un état réservoir est peuplé par un premier photon d'énergie $h\nu_1$ et un second photon généralement d'énergie différente $h\nu_2$, sert à alimenter le niveau supérieur par absorption dans l'état excité intermédiaire. Ce processus, contrairement au deuxième processus, ne concerne qu'un seul ion à la fois.

L'addition de photons par transfert d'énergie, appelée APTE [31], aura des chances de se produire, comme nous l'avons décrit auparavant, lorsque les deux ions seront assez proches

l'un de l'autre. Dans la première étape de ce processus, chacun des deux ions voisins absorbe un photon d'énergie $h\nu_1$ pour se retrouver dans état intermédiaire. En second lieu, un transfert d'énergie par relaxation croisée, éventuellement assistée par phonons, va ramener l'un des ions dans son état fondamental et conduire l'autre dans un état excité supérieur.

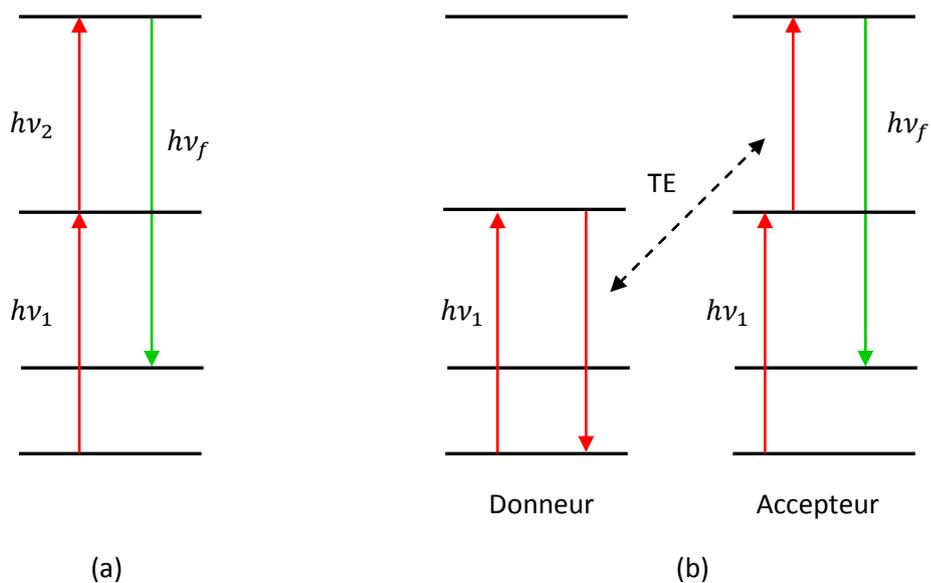


Figure I.15 : Principaux processus d'up-conversion (a) absorption successive de deux photons, (b) addition des photons par transfert d'énergie

Dans les deux processus décrits ici, le photon de fluorescence présente une énergie $h\nu_f$ supérieure à celles des photons de pompe $h\nu_1$ et $h\nu_2$. Il est donc possible de produire par exemple une radiation visible à partir d'une radiation dans l'infrarouge.

Références

- [1] B.G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Interscience, New York, 1965
- [2] M.G. Mayer, *Rare-earth and transuranic elements*, Phys. Rev., **60** (1941) 184
- [3] S. Kùck, *Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers*, Appl. Phys. B: Lasers and Optics, 72(5) (2001) 515-562
- [4] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- [5] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J. Hölsä, *Extending Dieke's diagram*, J. Lumin. **87- 89** (2000) 1002-1004
- [6] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana, *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃*, J. Chem. Phys., **90** (1989) 3443
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Lalöe, *Mécanique Quantique*, Herman, 1973
- [8] B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula, *Physique atomique*, Dunod, 1975
- [9] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals, Their Physics and Properties*, Springer-Verlag Ed, Berlin, 1990
- [10] A.A. Kaminskii, *Cristalline lasers*, CRC press (2000).
- [11] S.A. Payne, L.K. Smith, W.F. Krupke, *Cross sections and quantum yields of the 3 μm emission for Er³⁺ and Ho³⁺ dopants in crystals*, J. Appl. Phys. **77(9)** (1995) 4274
- [12] J.H. Van Vleck, *The puzzle of rare-earth spectra in solids*, J. Phys. Chem., **41** (1937) 67
- [13] P.W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press (1983)
- [14] B. R. Judd, Phys. Rev., *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, **127** (1962) 750
- [15] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, **37** (1962) 511
- [16] M.G. Weber, *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er³⁺ in LaF₃*, Phys. Rev., **157** (1967) 262-272
- [17] P.R. Morkel and R.I. Laming, *Theoretical modeling of erbium doped fiber amplifiers with excited-state absorption*, Opt. Lett., **14** (19) (1989) 1062-1064
- [18] E. Maurice, G. Monnom, B. Dussardier, A. Saissy, D.B. Ostrowsky, G. Baxter, *Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er³⁺ doped silica fibers*, Opt. Lett., **19**(13) (1994) 990
- [19] H. Lihui, L. Xingren, X. Wu, C. Baojiu, L. Jiuling, *Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation*, Journal of Applied Physics, 90 (11) (2001) 5550-5553
- [20] B. Samson, *Imagerie thermique par microscopie en champ proche à sonde fluorescente*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, France (2009).
- [21] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*. Phys. Rev. B, **16** (1977) 10–20
- [22] C.B. Layne, M.J. Weber. *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glasses*, Phys. Rev. B, **16** (1977) 3259–3261

- [23] S. Hufner, *Optical spectra of rare earth compound*, Academic press (1978)
- [24] J.P. Jouart, C. Bissieux and G. Mary, *Energy transfer up-conversion in $CdF_2: Er^{3+}$ and $Sr_xCd_{1-x}F_2: Er^{3+}$* , Journal of luminescence, **29** (1984) 261
- [25] J.P. Jouart, E.W.J. Oomen, *Up-conversion in Er^{3+} -doped fluorite-type crystals excited at 800 nm*, Physical Status solidi (b), **172** (1992) 461
- [26] E. Boulma, M. Diaf, J.P. Jouart, M. Bouffart, J.L. Doualan and R. Moncorgé, *Anti-Stokes emissions and determination of Stark sub-level diagram of Er^{3+} ions in KY_3F_{10}* , J. Phys. Condens. Matter, **18** (2006) 6721
- [27] G. Liu, B. Jacquier, (Eds), *Spectroscopic properties of rare earth in optical materials*, (Springer Berlin Heidelberg New York (2005))
- [28] M. Pollnau, *Analysis of heat generation and thermal lensing in erbium 3 μ m lasers*, IEEE Journal of quantum electronics, **39**, n°2 (2003) 350
- [29] F. Auzel, *Upconversion Processes in Coupled Ions Systems*, J. Lumin., **45** (1990) 341
- [30] N. Bloembergen, *Solid State Infrared Quantum Counters*, Phys. Rev. Lett., **2** (1959) 84
- [31] F. Auzel, *Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre*, C. R. Acad. Sci. (Paris) **262**, série B, (1966) 1016

Chapitre II

CHAPITRE II : Propriétés structurales et caractérisation spectroscopique de la matrice étudiée

II.1 Synthèse des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

II.2 Propriétés structurales des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

II.2.1 Structure cristalline

II.2.2 Evolution du paramètre de maille de la solution solide $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$

II.2.3 Propriétés physiques des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

II.3 Caractérisation spectroscopique de la matrice $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

II.3.1 Spectroscopie d'absorption

a) Montage d'absorption

b) Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$: Er (4%), Yb (6%) dans le domaine visible 500-700 nm

c) Diagramme d'énergie des sous niveaux Stark des ions Er^{3+}

II.3.2 Spectroscopie d'émission

a) Sources d'excitation dans les montages d'émission

1) Laser à argon

2) Le laser à colorant

3) Diode laser

b) Montage d'émission

II.3.3 Mécanismes d'excitation de l'émission verte

Références

II.1 Synthèse des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

Les monocristaux de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ codopés Er^{3+} (4% molaire) et Yb^{3+} (6% molaire) ont été élaborés par la technique de Bridgman [1] par le professeur Jean Pierre Jouart [2] au laboratoire GRESPI/ECATHERM de l'université de Reims (France). Le matériau que l'on souhaite cristalliser est au départ introduit dans un creuset à l'état de poudre CdF_2 et SrF_2 dans la proportion envisagée (30% de SrF_2 et 70% de CdF_2 pour obtenir un cristal pur $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$).

Le creuset utilisé est un creuset de graphite de forme cylindrique terminé par une pointe dans sa partie inférieure pour amorcer la cristallisation. Il est placé verticalement dans un four à gradient de température avec une descente très lente (quelques mm/heure). Les cristaux obtenus sont de forme cylindrique et de bonne qualité optique.

Pour le besoin de caractérisation spectroscopique, des tranches de 2-3 mm d'épaisseur sont coupées à partir du cristal cylindrique. Elles sont parfaitement transparentes et exemptes de fractures et de macles.

II.2 Propriétés structurales des cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

II.2.1 Structure cristalline

Le fluorure mixte de Strontium et de Cadmium de composition $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ a une structure cubique à faces centrées de type fluorine (Figure II.1) appartenant au groupe d'espace O_h^5 . La maille élémentaire contient quatre motifs. C'est un assemblage des cations Cd^{2+} , partiellement substitués par des cations Sr^{2+} , et d'anions F^- qui sont deux fois plus nombreux que l'ensemble des cations.

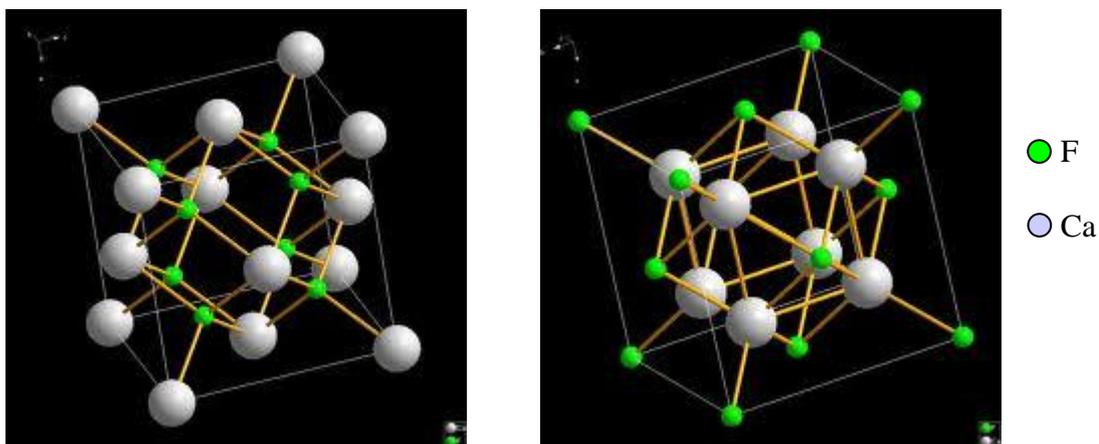


Figure II.1 : Structure fluorine CaF_2

Les ions Cd^{2+} et Sr^{2+} constituent un réseau cubique à faces centrées tandis que les ions F^- constituent un réseau cubique simple où les deux types de cations (Cd^{2+} et Sr^{2+}) occupent un cube sur deux (Figure II.2).

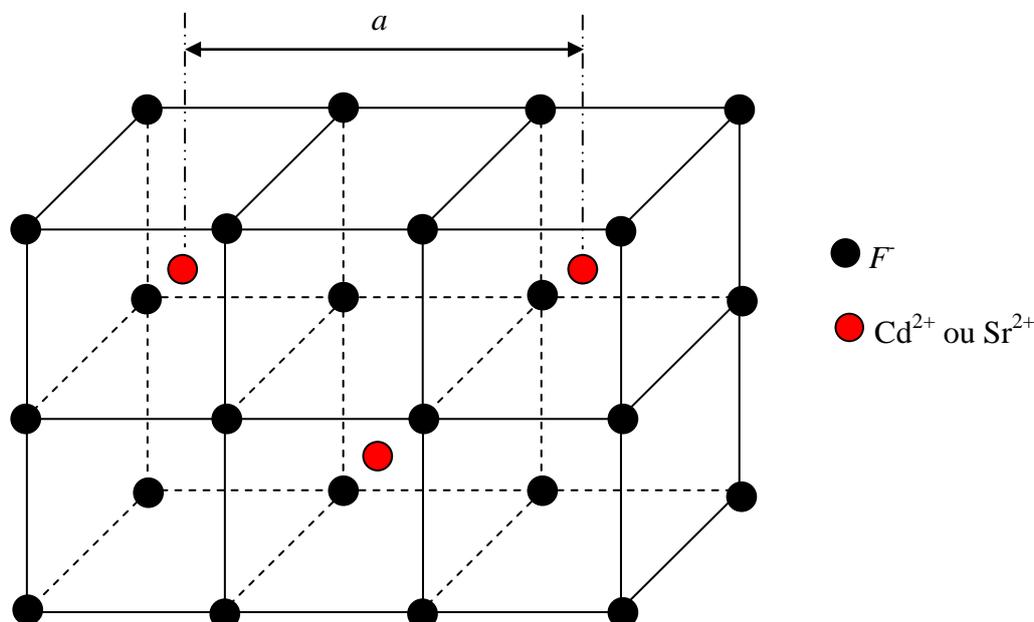


Figure II.2 : Structure de la matrice mixte $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$

Cette structure de type fluorine dispose de huit sites différents. Ces sites tétraédriques sont tous occupés par des anions F^- . Elle peut accepter une grande variété d'impuretés trivalentes ou divalentes se substituant aux sites cationiques de Sr^{2+} et Cd^{2+} [3, 4]. Lorsqu'il s'agit d'une terre rare trivalente une compensation de charge est nécessaire pour garder la neutralité électrique du réseau. Cette compensation est effectuée par un ion fluor (F^-), ou par une impureté parasite comme l'oxygène (O^{2-}) ou le sodium (Na^+). Chaque ion de terre rare se trouve entouré de huit ions F^- situés à $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ et par douze ions Sr^{2+} et Cd^{2+} situés à $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ où a est le paramètre de maille.

Suite à la compensation de charge qui s'établit dans la maille, il y a création de divers sites possibles. Des centres isolés se forment aux faibles concentrations répartis suivant quatre types de sites (Figure II.3) : symétrie cubique (O_h), tétragonal (C_{4v}), trigonal (C_{3v}) et orthorhombique (C_{2v}) [5].

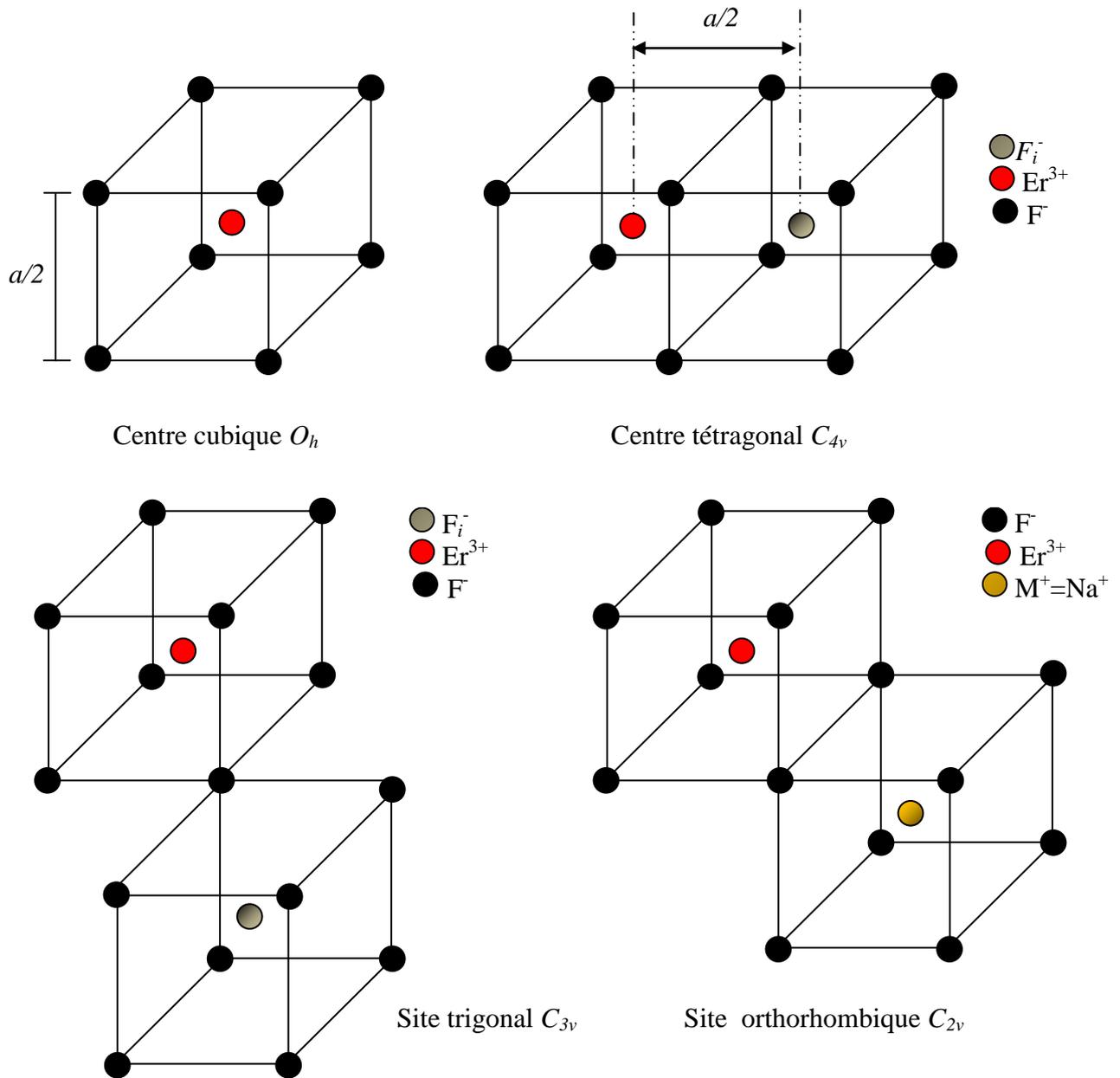


Figure II.3 : Différents sites possibles de la terre rare dans la structure de type fluorine MF_2 ($M =$ cations divalents)

II.2.2 Evolution du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$

Les composés CdF_2 et SrF_2 cristallisent dans la maille de type fluorine de paramètre de maille $a = 5.38 \text{ \AA}$, $a = 5.79 \text{ \AA}$ respectivement. Ils peuvent former une solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$. L'évolution du paramètre de maille a de cette solution suit la loi de Végard (proportionnalité de a avec la composition x). La figure II.4 présente cette évolution [6]. Le paramètre de maille de la composition $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ qui fait l'objet de notre étude est $a = 5.5 \text{ \AA}$.

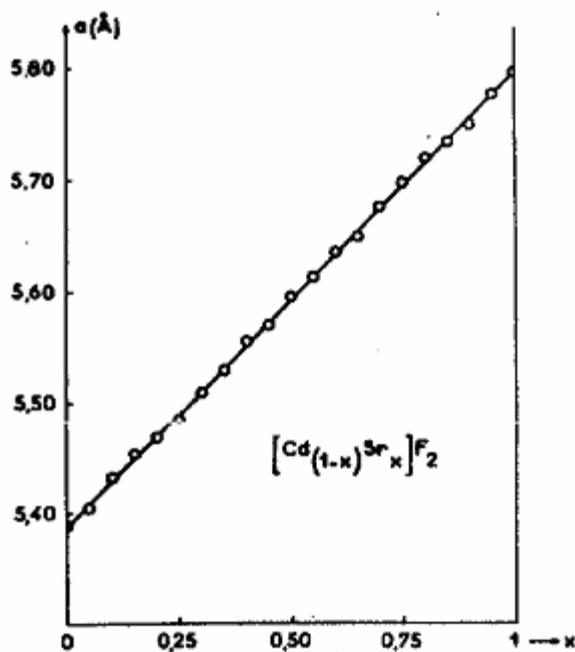


Figure II.4 : Variation du paramètre de maille de la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ en fonction de la concentration x selon la loi de Végard [6].

II.2.3 Propriétés physiques des cristaux $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$

Les deux composés CdF_2 et SrF_2 sont miscibles en toutes proportions et forment la solution solide $Sr_xCd_{1-x}F_2$ selon le diagramme de phase CdF_2 - SrF_2 présenté sur la figure II.5. Ce diagramme montre qu'il y a un écart net entre la température de fusion de CdF_2 ($1072^\circ C$) et celle de SrF_2 ($1450^\circ C$). Il présente aussi une composition $x=0.25$ proche de la composition $x=0.3$ ayant un point de fusion minimal de $1025^\circ C$. Le composé $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ a une température de fusion légèrement supérieure à $1025^\circ C$. Il présente l'avantage des systèmes désordonnés.

Les indices de réfractions des compositions extrêmes CdF_2 et SrF_2 sont $n=1.53$ et $n=1.442$ respectivement. Les indices sont calculés pour une radiation rouge de longueur d'onde 652 nm qui correspond exactement à la longueur d'onde d'excitation laser de nos échantillons [7]. Nous pourrions en déduire l'indice de réfraction de la composition $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ comme étant l'indice moyenné en fonction des concentrations de CdF_2 et SrF_2 selon la relation suivante :

$$n_{Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2} = 0.7n_{CdF_2} + 0.3n_{SrF_2}$$

L'indice des échantillons étudiés est alors $n=1.503$

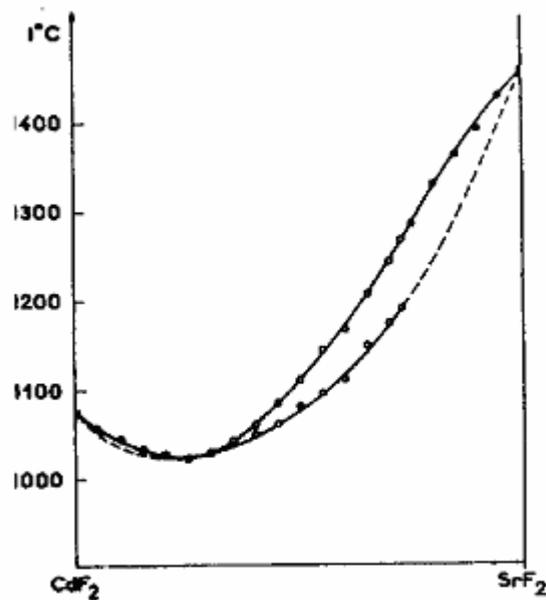


Figure II.5 : Diagrammes d'équilibre liquide-solide du système $\text{CdF}_2\text{-SrF}_2$ [6]

La conductivité thermique de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) est $\lambda = 0.58 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Elle peut être considérée comme étant très faible devant celle de $\text{CaF}_2 : \text{Er}^{3+}$ (0.01%) qui vaut $8.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [8].

L'énergie de phonon pour le composé $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ a été estimée autour de 400 cm^{-1} [9]. Cette valeur, étant considérée comme faible par rapport à celle des oxydes ($600\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$), présente l'avantage d'obtenir plus de transitions radiatives et limite les transitions non-radiatives par désexcitation multiphonons.

II.3 Caractérisation spectroscopique de la matrice $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

II.3.1 Spectroscopie d'absorption

a) Montage d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer $\lambda 9$, du laboratoire GRESPI/ECATHERM, en mode de transmission. Le domaine spectral couvert par cet appareil s'étend de 185 à 3200 nm. Son schéma de principe est représenté sur la figure II.6.

Les sources lumineuses utilisées sont une lampe halogène pour le visible et le proche infrarouge et une lampe au deutérium pour le domaine ultraviolet. La lumière issue de la source est sélectionnée en longueur d'onde par un monochromateur à deux réseaux (MDR).

Le faisceau délivré par le monochromateur est partagé en deux à l'aide d'un hacheur ou chopper mécanique : un faisceau de référence (FR) qui n'est pas envoyé sur l'échantillon et un faisceau de mesure (FE) qui traverse l'échantillon. Le principe de l'appareil est basé sur la comparaison de ces deux faisceaux. Les deux faisceaux sont reçus sur le détecteur : un photomultiplicateur pour le domaine spectral ultraviolet-visible et une cellule PbS pour l'infrarouge. Une chaîne électronique (CE) associée au détecteur permet d'analyser dans le temps le signal reçu pour obtenir les spectres de transmission (ou d'absorption) de l'échantillon étudié en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ces spectres sont enregistrés sur papier.

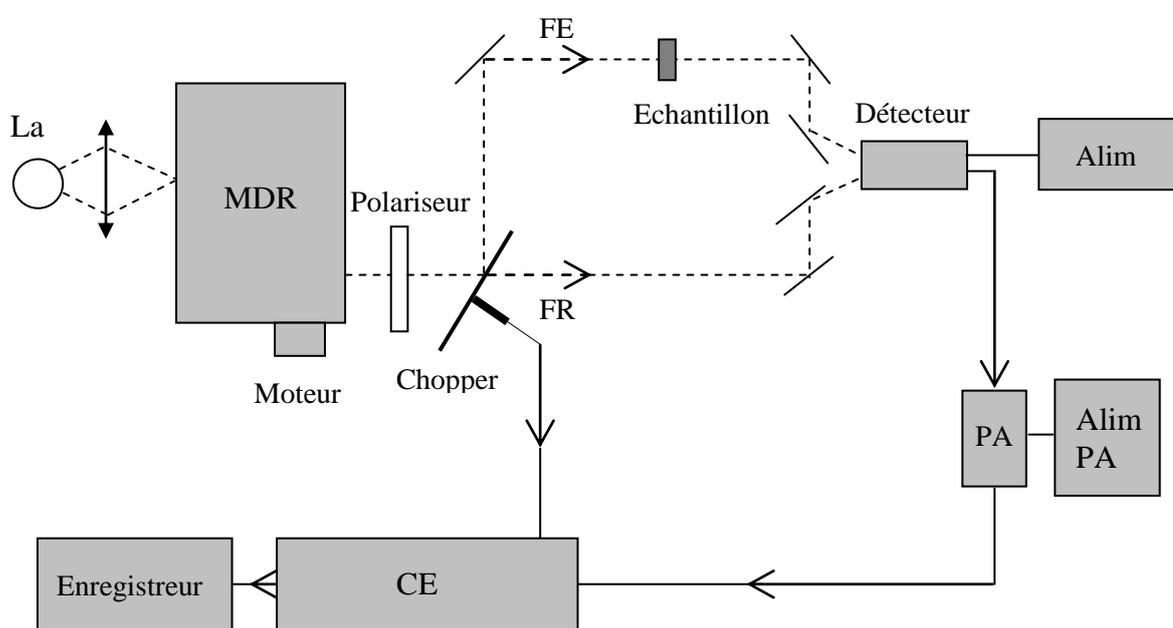


Figure II.6: Schéma du spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer Lambda 9

Généralement, le spectre tracé peut être aussi donné sous forme d'un graphe où en ordonnée est représentée la densité optique et en abscisse la longueur d'onde. La loi de Beer-Lambert s'écrit:

$$I_{(\lambda)} = I_0 e^{-\mu(\lambda)L}, \text{ où}$$

- $I_{(\lambda)}$ l'intensité transmise pour une longueur d'onde donnée.
- I_0 l'intensité incidente sur la face d'entrée de l'échantillon.
- L l'épaisseur de l'échantillon.
- $\mu(\lambda)$ le coefficient d'absorption à une longueur d'onde donnée.

La densité optique (D.O) est donnée par la relation:

$$D.O = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{\mu L}{\ln 10}$$

C'est une grandeur sans dimension, nos spectres sont représentés en mode de transmission $I_t = f(\lambda)$.

b) Spectre d'absorption de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) dans le domaine visible 500-700 nm

Etant donné que l'étude de la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF) qui va nous servir pour le calcul de la température d'échauffement du cristal est basé sur le couple de fluorescence des deux niveaux thermalisés $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ via l'excitation du niveau $^4\text{F}_{9/2}$, nous avons limité l'enregistrement du spectre d'absorption au domaine 500-700 nm qui inclut l'absorption de ces trois multiplets.

Le spectre enregistré est représenté sur la figure II.7. Il fait apparaître trois bandes d'absorption autour des pics aux longueurs d'ondes 522.7 nm, 540.4 nm et 651.6 nm attribuées à l'absorption des multiplets excités $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ respectivement.

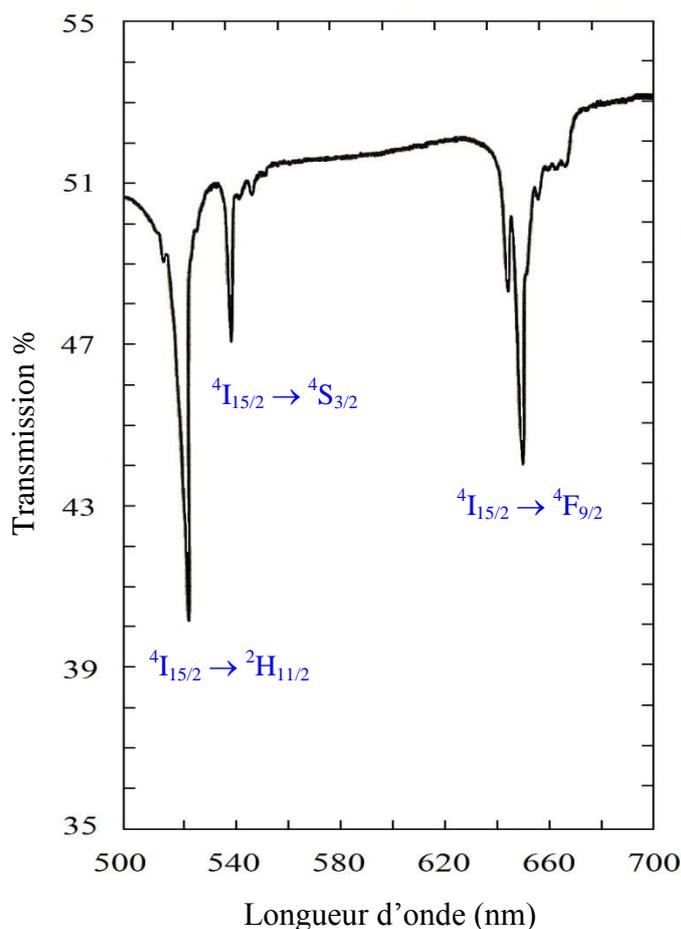


Figure II.7: Spectre d'absorption de l'ion erbium dans $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2 : \text{Er}(4\%), \text{Yb}(6\%)$ dans le domaine visible 500 – 700 nm ($e=0.3$ mm)

Les cristaux qui vont l'objet de notre étude sont aussi codopés par de l'ytterbium, nous nous sommes aussi intéressés à l'absorption de cet ion représenté par son unique niveau excité $^2F_{5/2}$. Le spectre enregistré est représenté sur la figure II.8. Il présente une absorption assez forte autour de 974.2 nm.

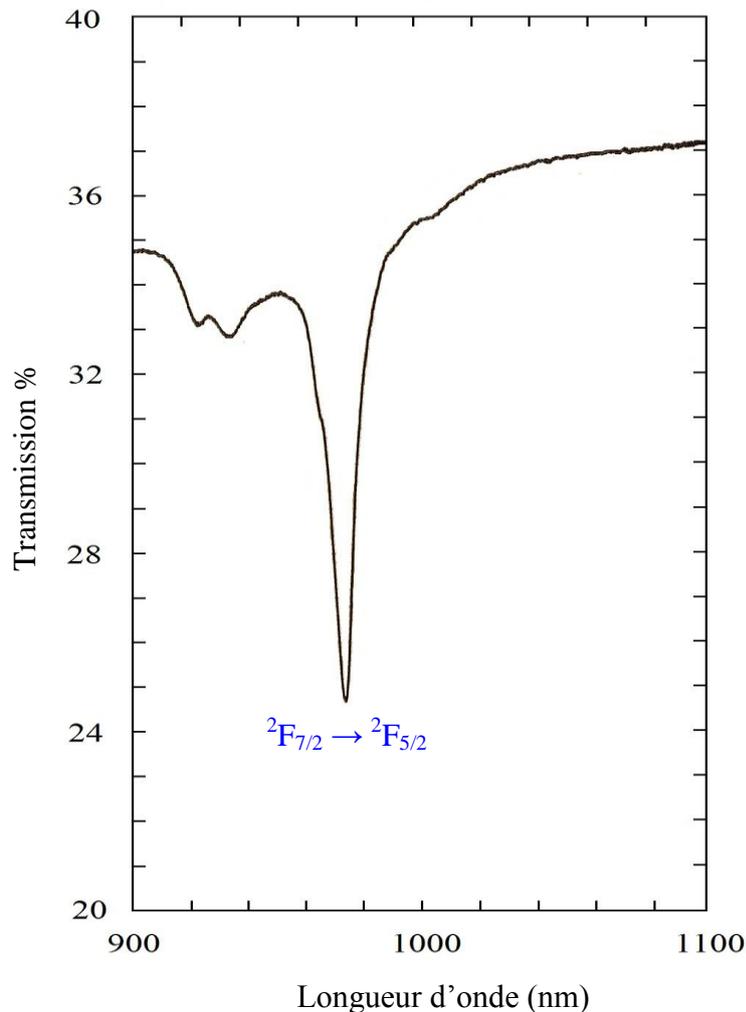


Figure II.8 : Spectre d'absorption de $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2 : Er(4\%), Yb(6\%)$ dans le domaine 900 – 1100 nm ($e=0.3$ mm)

c) Diagramme d'énergie des sous niveaux Stark des ions Er^{3+}

Le diagramme d'énergie des ions Er^{3+} dopant la matrice $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ a déjà été présenté par le professeur J.P. Jouart et col. [10] par exploitation des spectres d'émission et d'excitation à la température de l'azote liquide (77 K). Le tableau II.1 présente les positions des sous niveaux Stark de 9 multiplets $^{2S+1}L_J$. Etant donné que la structure de la matrice étudiée est cubique, la levée de dégénérescence des sous niveaux Stark n'est que partielle et le nombre de sous-niveau présenté est limitée.

Multiplet	Positions des sous niveaux Stark (cm^{-1})
$^4I_{15/2}$	0, 41, 107, 176, 262, 342
$^4I_{13/2}$	6476, 6494, 6573, 6681
$^4I_{11/2}$	10170, 10240, 10280
$^4I_{9/2}$	12462
$^4F_{9/2}$	15330
$^4S_{3/2}$	18380, 18500
$^2H_{11/2}$	19130
$^2H_{9/2}$	24510, 24537, 24600
$^2P_{3/2}$	31500

Tableau II.1 : Les positions des sous niveaux Stark (en cm^{-1}) des multiplets de l'ion Er^{3+} dans la matrice $Cd_{0,7}Sr_{0,3}F_2 : Er^{3+}$ (4%) [10]

II.3.2 Spectroscopie d'émission

a) Sources d'excitation dans les montages d'émission

1) Laser à argon

Le laser à argon utilisé sur les montages d'émission est de marque Spectra Physics, modèle 2017 (Figure II.9). Il sert à pomper le laser à colorant Kiton-Red. C'est un laser qui produit une dizaine de raies dans le domaine spectral 454 – 515 nm. Les raies les plus intenses étant la raie verte à 514,5 nm de puissance autour de 2 W et la raie bleue à 488,0 nm ayant une puissance autour de 1,5 W. L'excitation du laser à colorant se fait en mode multiraies (tableau II.2). Pour des excitations spécifiques, ce laser peut être utilisé en mode monoraie spécialement pour les raies vertes et bleues qui sont les plus intenses.

2) Le laser à colorant

Le laser à colorant est pompé par le laser à Argon est aussi délivré par la firme Spectra Physics. Le modèle utilisé est le Kiton-Red 375 qui emploie le Kiton-Red comme colorant. Il est accordable sur une trentaine de nanomètre dans le domaine spectral 630-660 nm. Il a été calibré en longueur d'onde en fonction de la position du vernier commandée par un moteur.

Puissance de Sortie			
λ (nm)	Modèle 2017-04S	Modèle 2017-05S	Modèle 2017-06S
Mode multiraies (W)			
333.6-363.8	---	---	0.10
457.9-514.5	4.0	5.0	6.0
Mode monoraie (W)			
514.5	1.70	2.00	2.20
501.7	0.25	0.30	0.30
496.5	0.50	0.60	0.60
488.0	1.30	1.50	1.80
476.5	0.35	0.45	0.45
472.7	0.12	0.17	0.17
465.8	0.10	0.12	0.12
457.9	0.15	0.20	0.20
454.4	0.08	0.10	0.10

Tableau II.2 : Raies émises par le laser à argon et pompant le laser Ti-saphir ou le laser à colorant en mode multiraies

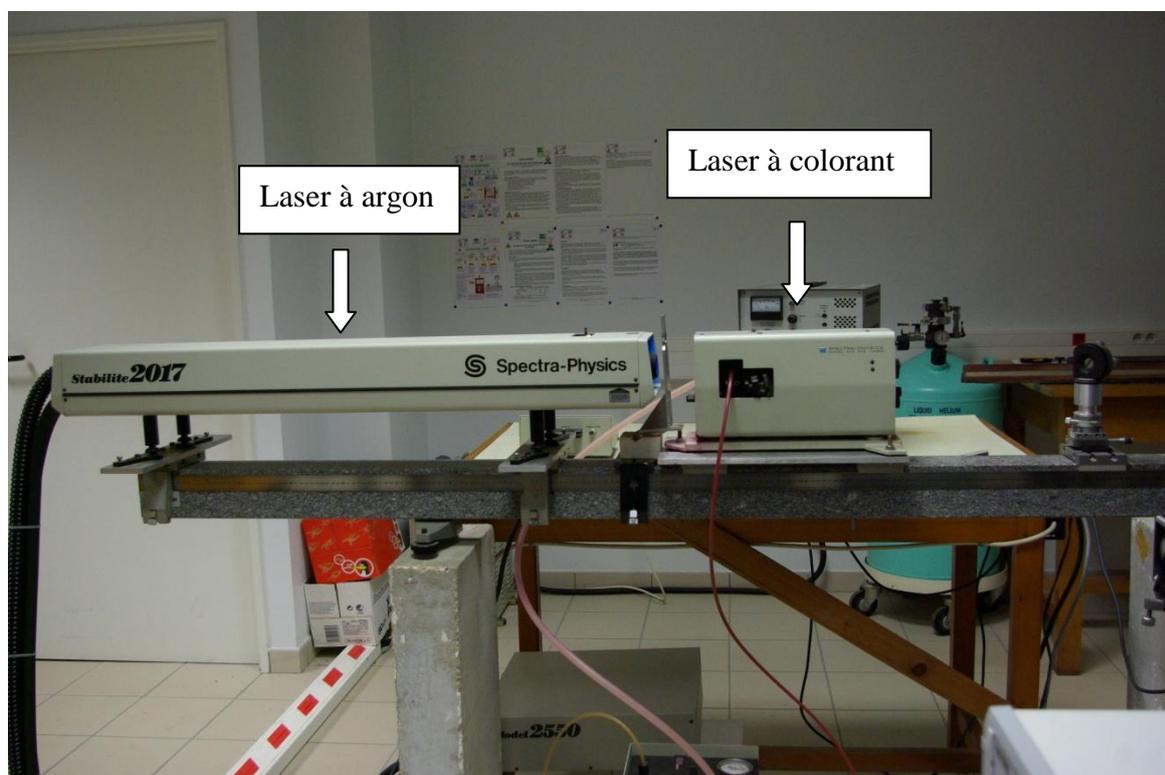


Figure II.9 : Photo des sources d'excitations utilisées dans le montage d'émission

3) Diode laser

Nous avons utilisé, comme source d'excitation des cristaux codopés erbium et ytterbium, une diode laser de marque OSYRIS calibrés en longueur d'onde autour de la valeur $\lambda = 974.4$ nm pouvant exciter l'unique niveau de l'ytterbium. Cette diode laser est accordable sur un domaine de la longueur d'onde de largeur 14 nm. La température de la diode est mesurable grâce à une thermistance et variable par un élément de Peltier. Dans ce qui suit, nous allons calibrer cette même diode en puissance lumineuse en fonction de courant d'injection de la diode. En effet, la puissance émise croît linéairement en fonction du courant d'injection I à travers la diode. Nous avons relevé les valeurs de la puissance (en mW) pour différentes valeurs du courant d'injection de la diode à trois températures différentes : $T=16$ °C, 22 °C et 30 °C. A chacune des trois températures correspond une longueur d'onde 972.5 nm, 974.4 nm et $976,7$ nm respectivement. L'ensemble des valeurs de la puissance relevée est résumé sur le tableau II.3.

I (A)	P (mW)						
0.70	00.0	1.60	360.0	2.50	678.5	3.40	1005.0
0.80	33.9	1.70	401.0	2.60	702.5	3.50	1011.0
0.90	83.5	1.80	433.0	2.70	743.5	3.60	1043.0
1.00	120.5	1.90	475.5	2.80	781.0	3.70	1064.0
1.10	164.0	2.00	512.5	2.90	813.0	3.80	1083.5
1.20	206.0	2.10	557.5	3.00	846.0	3.90	1107.0
1.30	249.5	2.20	589.0	3.10	880.0	4.00	1116.0
1.40	288.0	2.30	619.0	3.20	914.0		
1.50	328.0	2.40	645.5	3.30	964.0		

A : Température $T=16$ °C

I (A)	P (mW)						
0.70	00.00	1.60	308.0	2.50	583.0	3.40	845.0
0.80	20.75	1.70	340.0	2.60	616.0	3.50	879.5
0.90	60.0	1.80	372.5	2.70	646.0	3.60	897.5
1.00	97.00	1.90	407.0	2.80	682.0	3.70	920.0
1.10	134.0	2.00	442.5	2.90	721.0	3.80	938.0
1.20	164.5	2.10	475.0	3.00	742.0	3.90	950.0
1.30	205.5	2.20	501.5	3.10	776.0	4.00	969.0
1.40	239.0	2.30	530.0	3.20	796.0		
1.50	376.5	2.40	563.0	3.30	825.0		

B : Température $T=22$ °C

I (A)	P (mW)						
0.70	00.0	1.60	280.0	2.50	549.5	3.40	771.5
0.80	4.5	1.70	316.0	2.60	578.0	3.50	785.0
0.90	38.5	1.80	345.0	2.70	608.0	3.60	805.5
1.00	71.5	1.90	376.5	2.80	630.5	3.70	832.5
1.10	112.0	2.00	401.5	2.90	652.0	3.80	851.0
1.20	144.0	2.10	435.5	3.00	676.5	3.90	881.0
1.30	181.0	2.20	464.0	3.10	696.5	4.00	903.0
1.40	216.0	2.30	492.0	3.20	718.5		
1.50	253.0	2.40	518.5	3.30	740.5		

C : Température T=30 °C

Tableau II.3 : Etalonnage en puissance de la diode laser (OSYRIS) pour la température (A, B, C)

Il est bien clair que la valeur de la puissance émise par la diode croit avec l'intensité du courant injecté à une température donnée. La puissance P de la diode à une valeur donnée de l'intensité I du courant d'injection décroît lorsque la température augmente. Les courbes de variation de P en fonction de I pour chacune des trois températures sont représentées sur la figure II.10.

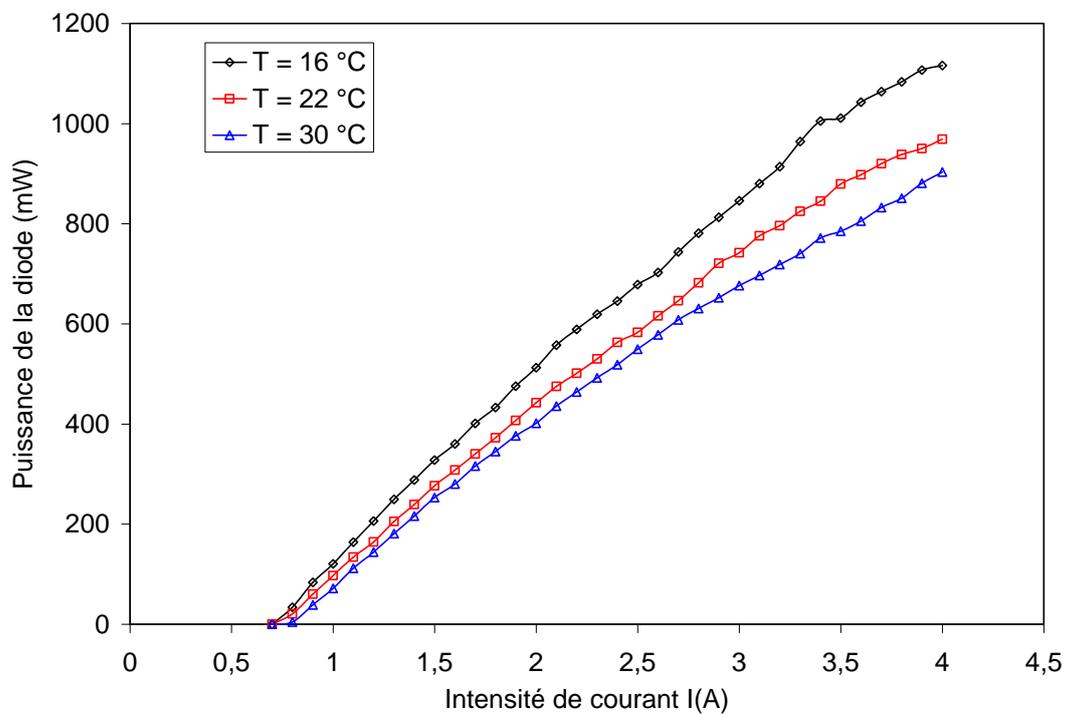


Figure II.10 : Etalonnage en puissance de la diode laser OSYRIS

b) Montages d'émission

Nous nous intéressons à l'émission verte des ions Er^{3+} issues des niveaux thermalisés $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$. L'excitation s'opère selon le mécanisme décrit au paragraphe (II.3.3). Nous avons utilisé deux types d'excitation :

- Une simple excitation par le laser à colorant délivrant la raie 652 nm.
- Une double excitation par la même raie du laser à colorant et une raie de la diode laser.

Les figures II.11 et II.12 présentent les schémas des deux montages conçus pour ces deux types d'excitation. Dans les deux montages, on s'arrange pour que le faisceau laser rouge émis par le laser à colorant soit focalisé sur le bord du cristal en face de la fenêtre d'entrée du monochromateur. Dans le montage de double excitation le faisceau de la diode laser qui arrive parallèlement au faisceau du laser est focalisé sur le milieu de l'échantillon ou à des positions non confondues avec le bord de l'échantillon éclairé par le faisceau laser.

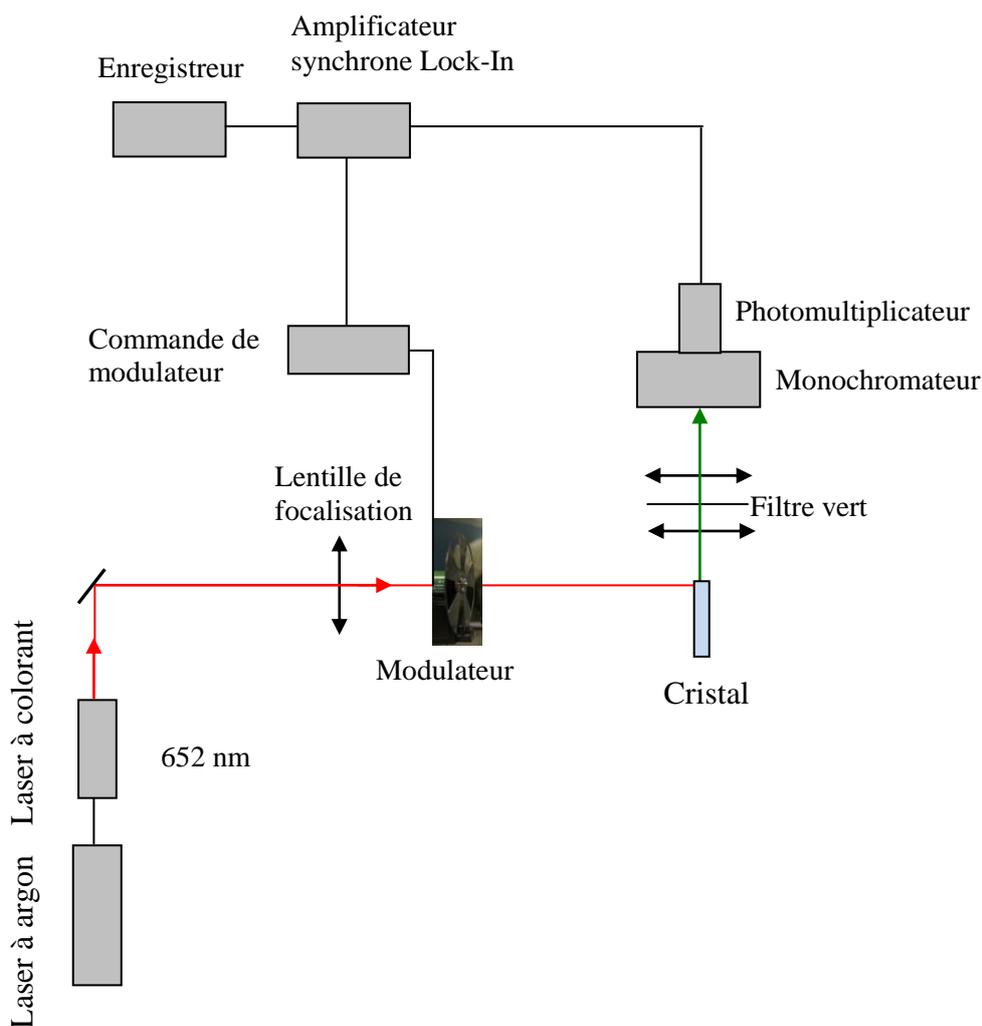


Figure II.11 : Montage expérimental d'émission en simple excitation

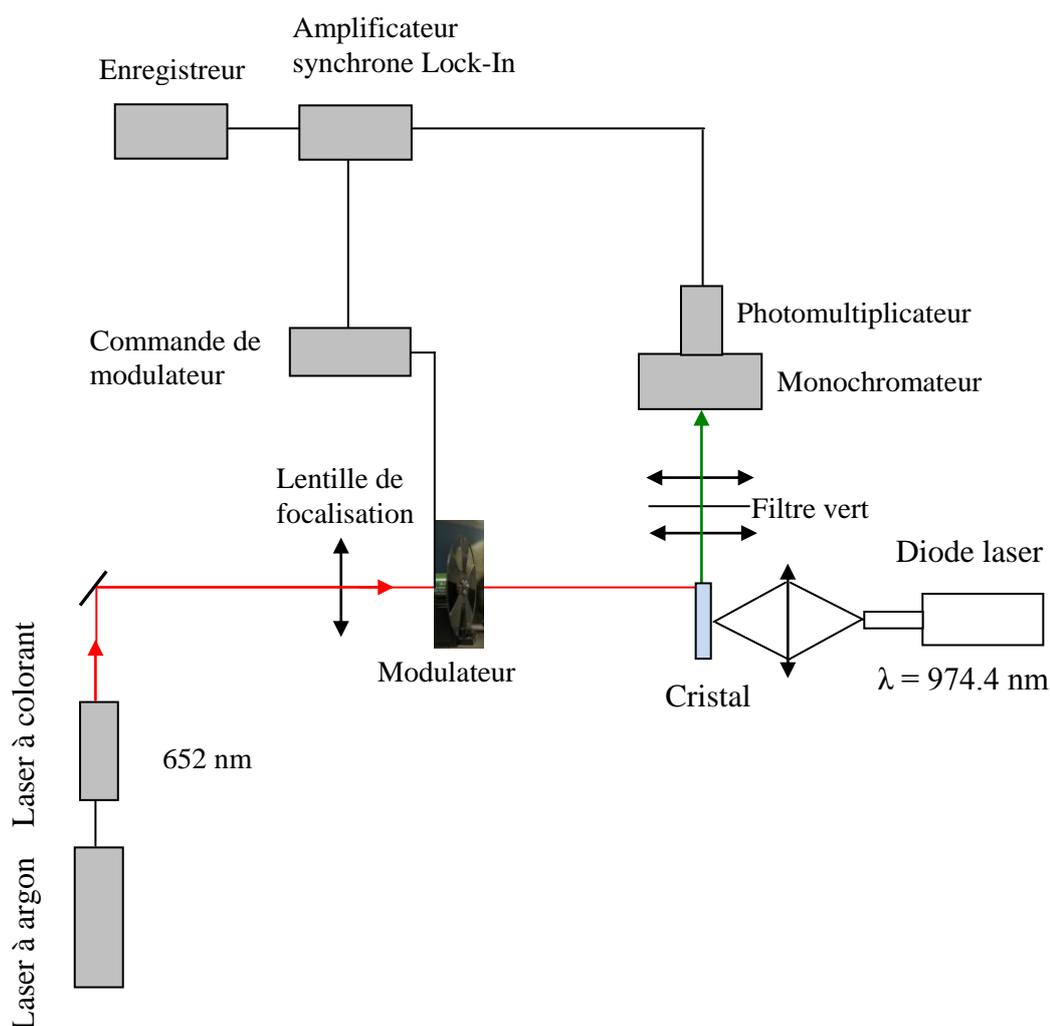


Figure II.12 : Montage expérimental d'émission de double excitation laser et diode laser

II.3.3 Mécanismes d'excitation de l'émission verte

L'émission verte des ions erbium est obtenue soit en excitant directement un des niveaux de l'erbium selon le mécanisme décrit par Auzel [11] que nous schématisons sur la figure (II.13).

L'excitation directe du niveau rouge ${}^4F_{9/2}$ est assurée par le laser à colorant accordable à une longueur d'onde de 652 nm. Il s'ensuit une désexcitation non radiative sur le niveau ${}^4I_{11/2}$ qui par un transfert résonant vers un autre ion Er excité permet de peupler le niveau ${}^4F_{7/2}$. Ce niveau se relaxe sur les niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ générant l'émission verte dont le spectre donne les raies principales 522 nm, 540 nm et 549 nm que nous utiliserons au chapitre IV consacré au traitement des résultats.

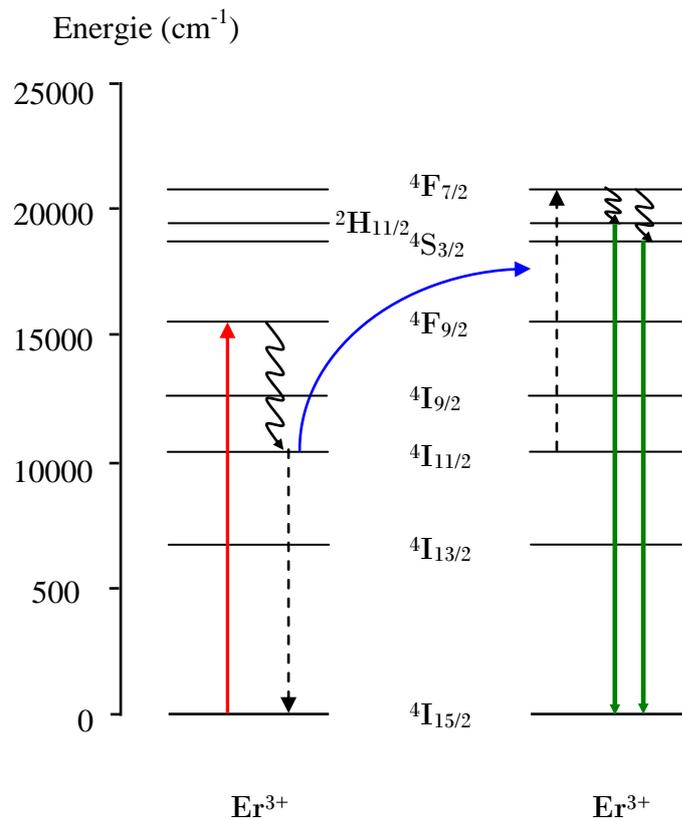


Figure II.13 : Mécanismes d'excitation de l'émission verte de l'ion erbium par transfert d'énergie

Cette émission verte est aussi obtenue par excitation d'ions Yb^{3+} en tant qu'ions sensibilisateurs qui transfèrent leurs énergies aux ions Er^{3+} en tant qu'ions activateurs lorsque la matrice à étudier est codopée par ces deux ions. Le processus de transfert d'énergie est schématisé sur la figure II.14 [12, 13].

L'excitation des ions Yb^{3+} est assurée par une diode laser à la longueur d'onde de l'absorption principale de l'ytterbium. Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé la diode laser OSYRIS décrite précédemment.

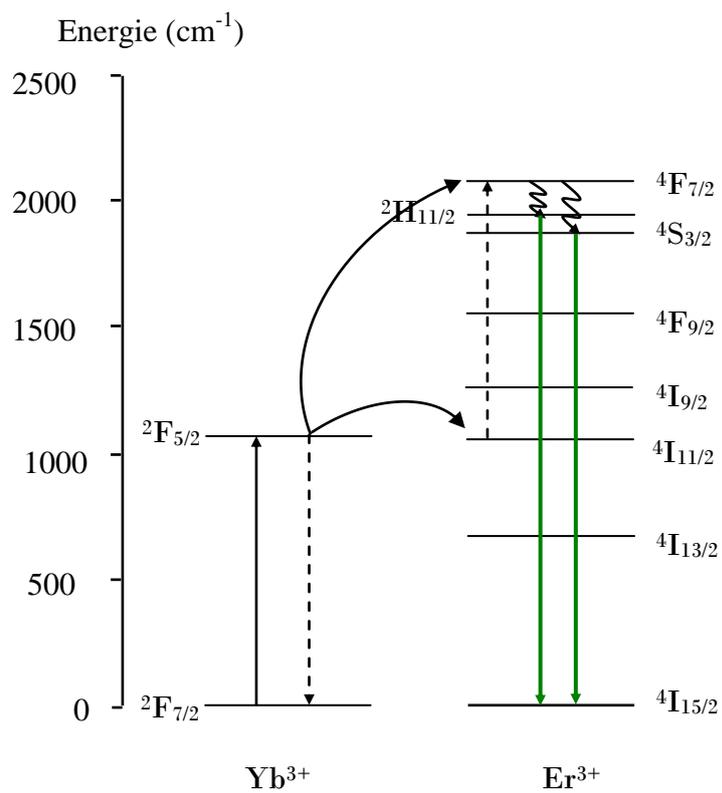


Figure II.14 : Mécanismes d'excitation de l'émission verte de l'ion erbium par transfert d'énergie

Références

- [1] C. Labbé, Thèse de doctorat, Université de Caen, France (1999).
- [2] J.P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary, *Energy transfer up-conversion in CdF₂: Er³⁺ and Sr_xCd_{1-x}F₂: Er³⁺*, Journal of luminescence, **29** (1984) 261
- [3] A.A. Kaminskii, *Crystalline lasers: Physical processes and operating schemes*, CRC Press- Boca Raton (1996).
- [4] W.B. Woods, S.A. Payne, J.E. Marion, R.S. Hughes, L.E. Davis, *Thermomechanical and thermo-optical properties of LiCaAlF₆: Cr³⁺ laser material*, J. Opt. Soc. Am. B **8**(5), (1991) 970-977
- [5] M. Bouffard, Thèse de Doctorat, Université de Reims, France (1994)
- [6] A. de Kozak, M. Samouel, A. Chrétien, *Miscibilité cristalline des fluorures de calcium, de strontium et de plomb dans le fluorure de cadmium. Fluorure double Cd₂BaF₆*, Revue de chimie minérale, **8** (1971) 805.
- [7] Wikipédia, l'encyclopédie libre.
- [8] B. Bonno, T. Duvaut, J.L. Laporte, R. Tascon, *Determination of thermal parameters of doped Fluoride crystals by photopyroelectrical techniques*, Physica Status Solidi (a), **171** (1999) 445
- [9] Société Crystal GmbH (www.crystal-gmbh.com)
- [10] J.P. Jouart and G. Mary, *Up-conversion in Er³⁺ doped fluorite type crystals pumped by 1,5 μm tunable diode laser*, Journal of luminescence, **46** (1990) 39
- [11] F. Auzel, *Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d ions in solids*, Chem. Rev., **104** (2004) 139-173
- [12] P. Goldner and M. Mortier, *Effect of rare-earth impurities on fluorescent cooling in ZBLAN glass*, J. Non-Cryst. Solids., **284** (2001) 249-254
- [13] H. Lihui, L. Xingren, X. Wu, C. Baojiu, and L. Jiuling, *Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂Ge₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation*, J. Appl. Phys., **90** (2001) 5550-5553

Chapitre III

CHAPITRE III: Mesure de la température par la technique du rapport d'intensité de fluorescence (RIF)

III.1 Introduction

III.2 Théorie du Rapport d'Intensités de Fluorescence (RIF)

III.2.1 Principe

III.2.2 Conditions d'application de la technique RIF

III.2.3 Couples de niveaux thermalisés d'ions de TR utilisés dans la technique RIF

III.3 Historique et applications aux échantillons dopés aux ions de terres rares (TR^{3+})

III.4 Utilisation de la technique RIF dans le cas des ions Erbium dopants la matrice $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$

Références

III.1 Introduction

L'échauffement des matériaux a été depuis toujours un sérieux problème pour l'industrie moderne ainsi que pour la recherche, vu son effet destructif qui pourrait abîmer et endommager les instruments qui fonctionnent à des hautes énergies. C'est la raison pour laquelle la variation de température ainsi que les méthodes de mesures représentent un important sujet d'étude et de recherche en pleine évolution. De nombreuses techniques ont été développées au cours des trois dernières décades pour mesurer la température d'un matériau. L'industrie de microélectronique étant considérée comme l'un des secteurs technologiques qui souffrent le plus des effets de la température et motive fortement ce type de recherche.

La température représente une énergie d'agitation moléculaire qui n'est pas mesurable directement. La mesure de la température reste donc un problème ouvert parce que la température agit sur la majorité des propriétés physiques et mécaniques et de ce fait un grand nombre de principe de mesure thermique très différents sont possibles.

Il faut tout d'abord évoquer ce qu'est la mesure de la température. En effet, la température est une grandeur physique traduisant l'agitation moléculaire, c'est donc une quantité d'énergie qu'il faut quantifier pour obtenir une valeur de la température. Cette énergie n'est pas mesurable directement contrairement à d'autres grandeurs comme une longueur ou une masse. L'accès à la température nécessite obligatoirement une transformation de l'énergie thermique en une autre grandeur physique mesurable. L'agitation thermique affecte un grand nombre de principes physiques, il est donc possible de la quantifier par plusieurs méthodes basées sur des propriétés physiques différentes telles que les propriétés d'émissivités, mécaniques et électriques.

On peut classer les méthodes utilisées pour le sondage de la température en deux grandes catégories [1] :

- La première repose sur le contact matériel où les couples thermoélectriques, les résistances et les thermistances sont les principaux capteurs utilisés dans ce cas.
- La deuxième catégorie regroupe les méthodes sans contact matériel. La mesure dans cette catégorie se fait par voie optique dont les méthodes utilisées sont basées sur :
 - La luminescence
 - Les cristaux liquides
 - Les indicateurs thermiques
 - Les cibles opaques

Sur l'échelle microélectronique, une étude faite sur la cathodoluminescence des ions de terres rares dans les fluorures alcalinoterreux, partage les méthodes de sondage de la température en deux parties [2]:

- Les méthodes photothermiques reposent sur la détection basée uniquement sur la diffusion de la chaleur.
- Les méthodes photoacoustiques qui utilisent les déformations thermomécaniques de l'échantillon sous l'effet de l'excitation.

En revanche, ces méthodes, mêmes si elles possèdent une très bonne sensibilité thermique en température, rares sont celles qui permettent d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Le diamètre de la source d'excitation avec un faisceau optique ne peut dépasser une limite inférieure de l'ordre de micron. Par conséquent, il a été utilisé un faisceau d'électrons où le diamètre de la source d'excitation est plus faible. Cette étude a donc montré la possibilité de se servir des spectres de cathodoluminescence pour sonder la température.

Au cours des deux dernières décades, la thermométrie par la luminescence a pris naissance. Cette technique optique sans contact emploie les spectres d'émission pour évaluer l'échauffement d'une matrice photoluminescente. Elle est généralement connue sous la dénomination de la méthode du Rapport d'Intensité de la Fluorescence communément appelée RIF en français ou FIR en anglais (Fluorescence Intensity Ratio).

Cette technique se révèle attrayante car elle permet de consolider deux applications en même temps du même produit : elle permet une mesure de la température interne du cristal suite à son échauffement et aussi d'utiliser ce même cristal en tant que sonde de température.

Les travaux de la thermométrie par luminescence sont en cours dans le laboratoire GRESPI/ECATHERM [3], de l'université de Reims (France). Dans ce qui suit, nous allons détailler cette technique qui a fait l'objet de nos travaux. Nous expliquons en particulier comment nous pouvons déterminer la température d'un matériau à partir de l'analyse de sa luminescence.

III.2 Théorie du Rapport d'Intensités de Fluorescence (RIF)

III.2.1 Principe

Etant donné que la luminescence est l'émission de la lumière par des matériaux après l'absorption optique de l'énergie, le principe de cette technique se sert de l'émission venant de couples thermalisés d'un ion de terre rare inséré dans la matrice étudiée. La séparation entre ces niveaux, vu qu'elle est de l'ordre de quelques kT ($kT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$), permet de l'échange d'énergie qui assure la population du niveau supérieur à partir du niveau inférieur. La figure (III.1) schématise le phénomène de photoluminescence faisant suite à une excitation optique à partir du niveau fondamental noté « 0 ».

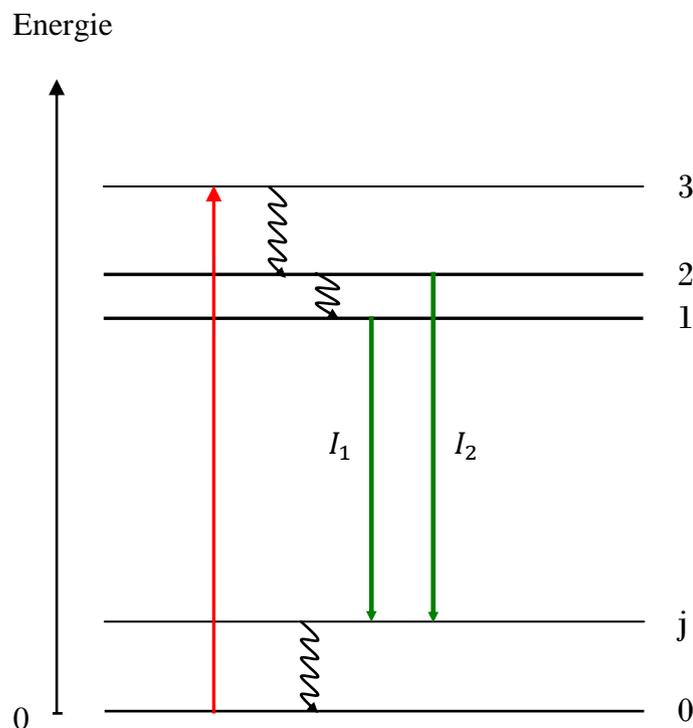


Figure III.1 : Schéma représentant les niveaux d'énergie et les transitions qui interviennent dans l'évaluation de la température avec la technique RIF. Les flèches droites indiquent les transitions de fluorescence alors que les flèches courbes indiquent les transitions non radiatives

Le niveau excité noté « 3 » se désexcite sur le niveau « 2 » puis sur le niveau « 1 » d'une manière non radiative. On peut repeupler le niveau « 2 » très proche du niveau « 1 » par échauffement de la matrice. La photoluminescence ou émission radiative s'effectue à partir des deux niveaux « 1 » et « 2 » vers un sous niveau Stark (noté « j ») du niveau fondamental.

La population de chaque niveau émetteur obéit à la distribution de Boltzmann. Etant donné que les intensités d'émission sont proportionnelles aux populations de chacun des niveaux d'énergie le rapport de la fluorescence d'intensités à partir de ces deux niveaux est donné par la relation suivante [4, 5]:

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 \sigma_2 \omega_2}{g_1 \sigma_1 \omega_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{III.1})$$

Où :

N_i : Nombre d'ions de chacun des niveaux $i = 1$ et $i = 2$

I_i : Intensité de la fluorescence de niveau i

g_i : Dégénérescence du niveau i

σ_i : Section efficace d'émission du niveau i

ω_i : Fréquence angulaire des transitions de fluorescence

ΔE : Ecart énergétique entre les deux niveaux thermalisés

k : Constante de Boltzmann

C : est une constante

Par conséquent, on peut déduire la température du cristal à partir de la relation suivante :

$$T = \frac{\Delta E/k}{\ln C + \ln \frac{I_1}{I_2}} \quad (\text{III.2})$$

Pour un couple de niveaux séparés par une énergie ΔE connue, il suffit donc d'enregistrer les émissions correspondantes avec les intensités I_1 et I_2 pour pouvoir mesurer la température après avoir déterminé la constante C selon une disposition physique bien particulière. C'est cette approche que nous adoptons pour faire la mesure.

III.2.2 Conditions d'application de la technique RIF

L'utilisation de la technique RIF est sujette à des conditions. En effet, le couplage thermique des niveaux utilisés pour calculer la température, est une condition importante mais pas suffisante puisque beaucoup de matériaux possèdent des paires de niveaux d'énergies qu'on peut les considérer comme niveaux thermalisés. Il sera donc utile de poser d'autres conditions afin de mieux choisir le matériau convenable pour ce genre de mesure [5]. Ces conditions sont :

- D'abord, la paire des niveaux d'énergie est formé de niveaux thermiquement couplé. Seuls les niveaux séparés par une énergie inférieure à 2000 cm^{-1} doivent être considérés car les populations des niveaux supérieurs seront extrêmement faibles à température ambiante.
- Aussi, on doit éviter le chauvechement de deux longueurs d'ondes de fluorescence. Pour cela les niveaux doivent être espacés d'une énergie d'au moins 200 cm^{-1} .
- Pour avoir une fluorescence suffisamment intense d'un niveau d'énergie, les transitions radiatives doivent dominer les transitions non radiatives et l'écart énergétique entre les deux niveaux thermalisés et le niveau inférieur le plus proche. On préfère donc que les niveaux soient situés au moins à 3000 cm^{-1} au dessus de ce niveau.
- Les transitions à partir des niveaux couplés doivent être situées entre 6000 cm^{-1} et 25000 cm^{-1} pour n'utiliser que des détecteurs usuels.
- La fluorescence doit être obtenue d'une excitation facile issue des sources de lumière disponibles (diode laser, laser accordable).

Dans le cas de la présente étude utilisant l'erbium, les deux niveaux $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ remplissent pleinement les conditions pour évaluer l'échauffement en utilisant le rapport des intensités de fluorescence. Puisque ces deux niveaux sont thermiquement couplés et l'écart énergétique est 750 cm^{-1} et 630 cm^{-1} espacés du niveau inférieur $^4\text{F}_{9/2}$ de plus de 3000 cm^{-1} . Aussi, l'émission verte issue de ces niveaux est située dans l'intervalle $6000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$.

III.2.3 Couples de niveaux thermalisés d'ions de TR utilisés dans la technique RIF

Dans la plupart des travaux effectués pour évaluer la température à l'aide de la méthode du rapport des intensités de fluorescence, on remarque l'utilisation des deux niveaux thermalisés de l'ion erbium inséré dans la matrice hôte ou codopés avec l'ion ytterbium.

Ceci est dû au grand intérêt présenté par l'ion erbium dans le domaine de l'industrie optique et son utilisation dans les amplificateurs optique pour des systèmes de télécommunication.

Cela ne signifie pas que les autres ions de terres rares ont été négligés dans l'emploi de cette technique. Bien au contraire, beaucoup d'ions de terres rares possèdent des niveaux thermalisés dont certains peuvent avoir même plus qu'un seul couple de niveaux vérifiant les conditions exigées par la technique RIF.

En effet, les études montrent que sept terres rares peuvent être utilisées pour évaluer la température en se servant du rapport d'intensité de fluorescence. Dans la littérature, on cite l'erbium, l'ytterbium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium et le dysprosium.

- **Erbium** : L'erbium est un très bon candidat dans les études concernant cette technique où beaucoup de recherches se servent des deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$. Ces niveaux sont séparés de 730 cm^{-1} dans les matrices cristallines, autour de 780 cm^{-1} pour les matrices de silice et 773 cm^{-1} pour les matrices en céramiques. Ils permettent d'avoir une émission verte suite à leur désexcitation vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ (Figure III.2).

On peut aussi distinguer un autre couple de niveaux thermalisés, avec une émission allant des niveaux $^2H_{11/2}$ ou $^4S_{3/2}$ mais arrivons au niveau excité $^4I_{11/2}$. Une autre paire de niveaux est aussi considérée comme étant capable d'évaluer la température en calculant le rapport de leurs intensités de fluorescence, il s'agit des deux sous niveaux Stark du multiplet $^4I_{13/2}$ qui se désexcite sur les sous niveaux du fondamental $^4I_{15/2}$.

- **Ytterbium** : Il est caractérisé par la présence de deux niveaux seulement. Un niveau fondamental $^2F_{7/2}$ et un seul niveau excité $^2F_{5/2}$ ayant trois sous niveaux. Les deux multiplets sont séparés par environ 900 cm^{-1} . La fluorescence est due à la désexcitation à partir des deux premiers sous niveaux Stark de $^2F_{5/2}$ vers les sous niveaux du niveau fondamental $^2F_{7/2}$ (Figure III.2).

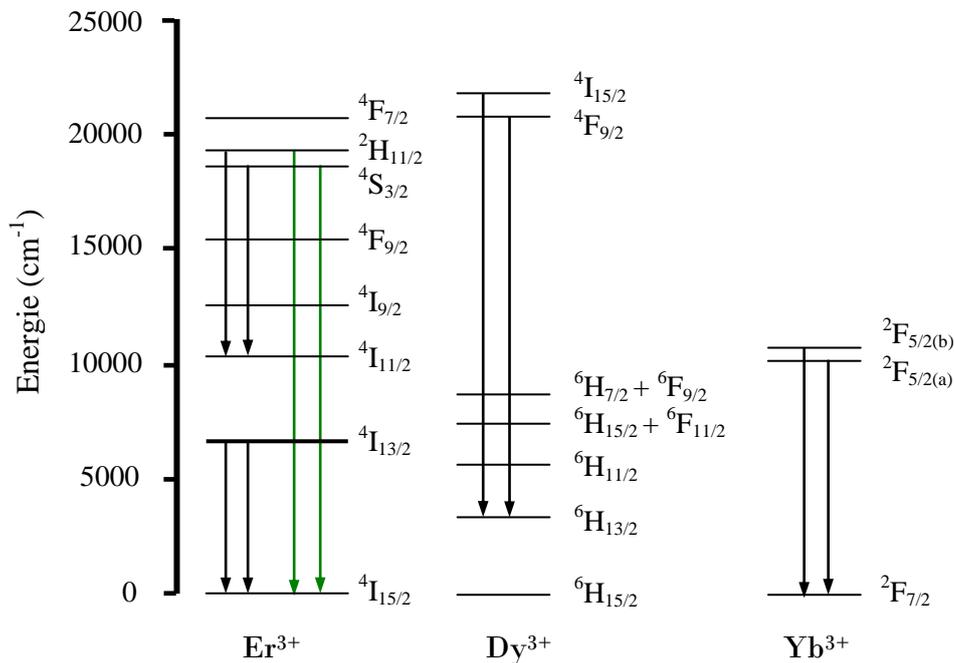


Figure III.2 : Couples de niveaux thermalisés pour les trois ions de terres rares (Er^{3+} , Dy^{3+} et Yb^{3+}) et émissions correspondantes

- **Dysprosium :** Les mesures des températures obtenues, en se servant de l'ion trivalent Dy^{3+} et en utilisant la méthode RIF peuvent être effectuées à l'aide des deux couples de niveaux ($4I_{15/2}$, $4F_{9/2}$) où le gap d'énergie entre eux est d'environ 1000 cm^{-1} dans les fibres de silice. Ils se désexcitent radiativement sur le premier niveau excité $6H_{13/2}$ (Figure III.2).
- **Praséodyme :** Dans ce cas, les niveaux d'énergie $3P_0$ et $3P_1 + 1I_6$ sont séparés par une énergie approximative de 580 cm^{-1} dans les matrices fluorites. Les mesures de température employant le rapport d'intensités de fluorescence de l'ion Pr^{3+} ont été étudiées [5] pour les matrices suivantes : ZBLAN, fibre de silice et les fibres aluminosilicates. La fluorescence concernant les couples de niveaux thermalisés est une transition entre les niveaux $3P_0$, $3P_1 + 1I_6$ et le niveau $3H_5$ ou $1G_4$ (Figure III.3).

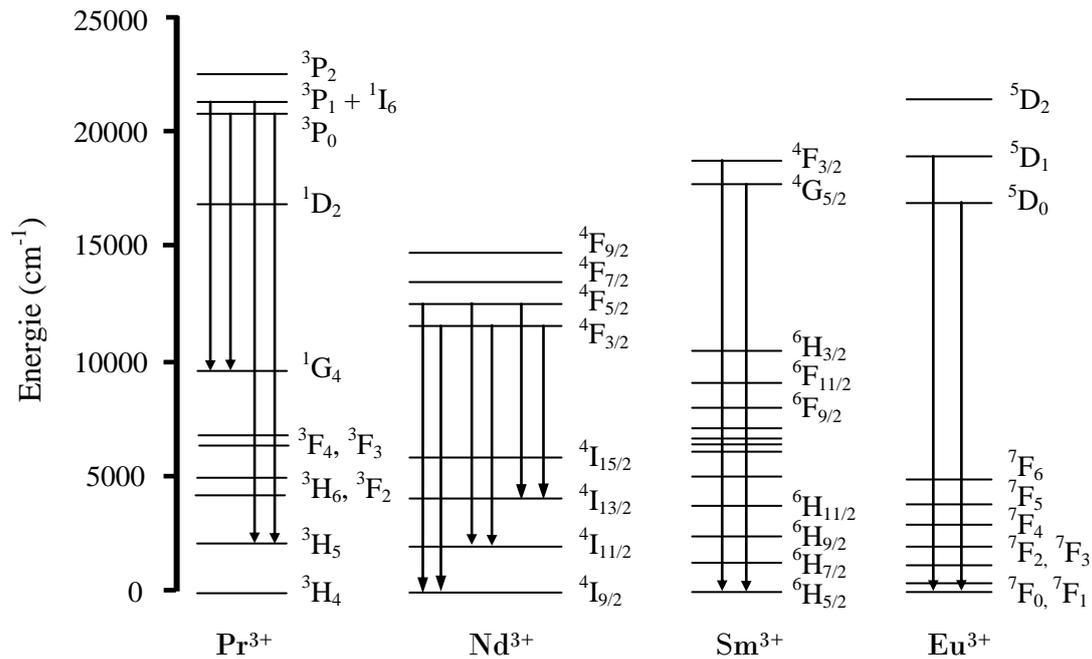


Figure III.3 : Couples de niveaux thermalisés pour les quatre ions de terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) et émissions correspondantes

- **Néodyme :** Pour l'ion Nd^{3+} , les niveaux thermiquement couplés sont les niveaux (${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{3/2}$) qui sont séparés dans la plupart des matrices par une énergie d'environ 1000 cm^{-1} . Ce couple de niveaux peut être étudié pour trois différentes fluorescences. La première arrive au niveau ${}^4I_{13/2}$, la seconde au niveau ${}^4I_{11/2}$ et la dernière arrive au niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ (Figure III.3). L'ion Nd^{3+} est très connu dans les applications laser. Il est étudié dans différentes matrices pour tester la technique RIF, il s'agit des matrices suivantes : YAG, ZBLANP, YVO_4 et les fibres de silices [5].
- **Samarium :** Les études concernant l'ion Sm^{3+} indiquent que cet ion possède un couple de niveaux thermalisés qui peut être utilisé pour évaluer la température. Ce sont les niveaux (${}^4F_{3/2}$, ${}^4G_{5/2}$) qui sont séparés par 1000 cm^{-1} environ dans la matrice $LaCl_3$ (Figure III.3).
- **Europium :** L'ion Eu^{3+} possède les deux niveaux thermiquement couplés (5D_1 , 5D_0), qui présentent une fluorescence vers le niveau 7F_1 . L'ion europium est caractérisé par le plus grand gap d'énergie en comparaisons avec les autres terres rares citées jusqu'ici, car la séparation entre ses deux niveaux thermalisés est approximativement

de 1750 cm^{-1} . Les études de la technique RIF concernant cet ion sont effectuées sur la matrice Y_2SiO_5 et aussi pour les fibres de silices [5].

III.3 Historique et applications aux échantillons dopés aux ions de terres rares (TR^{3+})

La mesure de la température par photoluminescence aussi bien sur des échantillons massifs que sur des particules est toujours d'actualité. On s'intéresse beaucoup plus aux micro et nanoparticules fluorescentes plus particulièrement [6-16]. L'application de la technique RIF a été testée pour différentes matrices hôtes dopées par différents ions de terres rares, dont la majorité ont été des matrices vitreuses ou à base de fibres optiques.

Cette technique a été proposée pour la première fois par Kusama et ses collaborateurs en 1976 [17]. Le matériau étudié dans ce travail a été un échantillon de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé par des ions europium (Eu^{3+}). La méthode adoptée exploitait la variation de l'énergie de transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ avec la température. Les auteurs ont relaté des problèmes inhérents à une sensibilité faible et un chevauchement des raies de fluorescence. Les mesures effectuées couvrent le domaine de température $-173 \rightarrow +27 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une résolution de $10\text{-}15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le cas des fibres optiques, le groupe de Luxtron Corporation [18, 19] ont développé un capteur de température basé sur le rapport d'intensité de fluorescence obtenu sur des fibres d'oxysulfure de lanthane et de gadolinium dopées aux ions Europium. Il y a même la commercialisation d'un prototype capable de mesurer la température sur le domaine allant de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ à $290 \text{ }^\circ\text{C}$ avec précision de $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bien que certains chercheurs pensent que l'exploitation réelle de cette technique a été approuvée par H. Berthou et C.K. Jorgenson en 1990 [20], lors de cette étude, il a été utilisé les verres fluorures comme matrices hôtes [ZBLAN ; BIZYT : mélange de baryum, Indium, Zinc, Yttrium et le fluorure de Thorium]. Ils ont utilisé l'ion erbium et ytterbium pour doper leurs matrices avec différentes concentrations. Ils ont aussi, discuté différents points dont le plus important a été l'enregistrement de la courbe qui relie le rapport des intensités de fluorescence à la température. L'émission verte alors est obtenue par un mécanisme d'une conversion à partir d'un transfert d'énergie entre l'ytterbium et l'erbium. La température mesurée issue des deux niveaux couplés thermiquement d'ions erbium $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, varie entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $250 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une déviation de $2 \text{ }^\circ\text{C}$, en excitant l'échantillon à une longueur d'onde de 488 nm ou 970 nm .

En 1996, Baxter [21] et al fabriquent un prototype de capteur avec un système de pompe adéquat. Ce prototype est réalisé en utilisant les fibres de silice et le ZBLAN comme matrices hôtes et comme ions dopants l'erbium et ytterbium et aussi le praséodyme,

l'holmium, le dysprosium et le thulium. Les résultats donnent une mesure de température dans une large plage supérieure à 600°C.

Dans le mémoire de M.C. Vergara [22], où il a été aussi utilisé la technique RIF pour évaluer la température à partir de deux niveaux thermalisés du néodyme. L'étude donne pour la première fois une idée sur l'utilisation pratique de cette technique où on mesure la température d'une fenêtre en verre quand un feu se déclenche. Alors, on a utilisé un capteur sous forme de fibre optique dopé néodyme et en employant la méthode RIF et avec une comparaison entre ces mesures et les mesures faites en se servant d'un thermocouple. Il a été constaté que la méthode optique donne de bons résultats.

Wade et al [5], étudièrent les caractéristiques du rapport de fluorescences des intensités dans différentes matrices dopées par des ions de terres rares. Ils identifièrent alors les paires des niveaux d'énergie pour chaque ions terre rare étudié afin d'évaluer la température en utilisant la technique RIF. Les sept ions utilisés dans ce travail sont : le Praséodyme (Pr^{3+}), le Néodyme (Nd^{3+}), le Samarium (Sm^{3+}), l'Europium (Eu^{3+}), le Dysprosium (Dy^{3+}), l'Erbium (Er^{3+}) et l'Ytterbium (Yb^{3+}).

D'autres chercheurs, aussi, voient dans la technique RIF une technique révélatrice et renforcent leurs efforts pour trouver de nouvelles matrices afin d'améliorer les résultats obtenus. On peut citer les travaux effectués par un groupe de chercheurs au Brésil [23, 24], qui ont essayé de trouver de nouvelles matrices hôtes qui puissent avoir un rendement élevé de la fluorescence. Ils ont dû utiliser de chalcogénures fluoroborates. Seulement, ces matrices n'offrent qu'une plage de température limitée qui varie de 200 à 300 °C.

En 2006, le chercheur Brésilien de Camargo [25] emploie une nouvelle matrice en se servant d'une céramique transparente (PLZT) dopée erbium. Il a réussi à obtenir une mesure de température dépassant 610 °C.

En 2007, des études faites sur une matrice en verre silice dopé Er^{3+} [26] ont permis d'obtenir de bons résultats où la température mesurée s'étend dans un intervalle allant de 273 à 673 K, et la sensibilité calculée est de 0.0023 K^{-1} avec une résolution de 0.8 K.

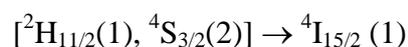
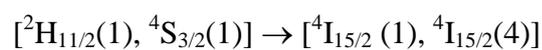
Au cours de cette dernière décennie, l'idée de développer un microscope thermique SThM en utilisant une sonde fluorescente a été débattue largement par le groupe du laboratoire de l'ESPCI de Paris (France) [27-32] dans le but d'enregistrer l'échauffement de particules fluorescentes avec la plus grande résolution spatiale possible et une bonne précision de la mesure de la température.

D'après l'ensemble de ces travaux cités, la technique RIF a prouvé sa performance comme une méthode efficace et même très intéressante puisque elle n'emploie aucun contact matériel. Bien sur, comme toutes les nouvelles méthodes, les chercheurs ont rencontré beaucoup de problèmes concernant : une plage limitée de température dans certaines matrices, un rendement faible de la fluorescence pour d'autres matrices et aussi des bandes larges du spectre de la fluorescence rendant les résultats moins précis. Mais, cela ne peut en aucun cas mettre en cause cette approche. La technique RIF peut couvrir une bonne plage de température pouvant atteindre dans certains cas 640 °C, avec une faible erreur de mesure. Cette technique a été utilisée pour de nombreuses matrices fibrées, en verres, en céramiques et même les matrices cristallines.

L'utilisation des matrices hôtes cristallines est caractérisée par des bandes fines du spectre de la fluorescence assurant ainsi une bonne précision des mesures. De plus, on peut atteindre dans ce cas une plage respectable de température s'étendant jusqu'à 400 K.

III.4 Utilisation de la technique RIF dans le cas des ions Erbium dopants la matrice $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$

Comme nous l'avons relaté dans le paragraphe (III.2.3), les ions Er^{3+} se prêtent bien pour utiliser leurs fluorescences dans la technique RIF. Ils ont deux niveaux thermalisés $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ qui donnent des émissions vertes après désexcitation vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. Le schéma de la figure (III.4) expose la position de chaque sous-niveau émetteur et la longueur d'onde d'émission. Nous utilisons les deux couples :



L'écart énergétique entre sous-niveaux émetteurs pour le premier couple de transition est de 750 cm^{-1} alors qu'il est de 630 cm^{-1} pour le second, ce qui satisfait à la condition de niveaux thermiquement couplés pour utiliser la technique RIF.

Les principales raies associées à ces transitions figurent sur le spectre d'émission verte enregistré à température ambiante comme nous le présentons au paragraphe ... du chapitre suivant.

Le procédé de calcul de la température est décrit dans le chapitre suivant dédié au traitement des résultats relatifs à l'application de la technique RIF.

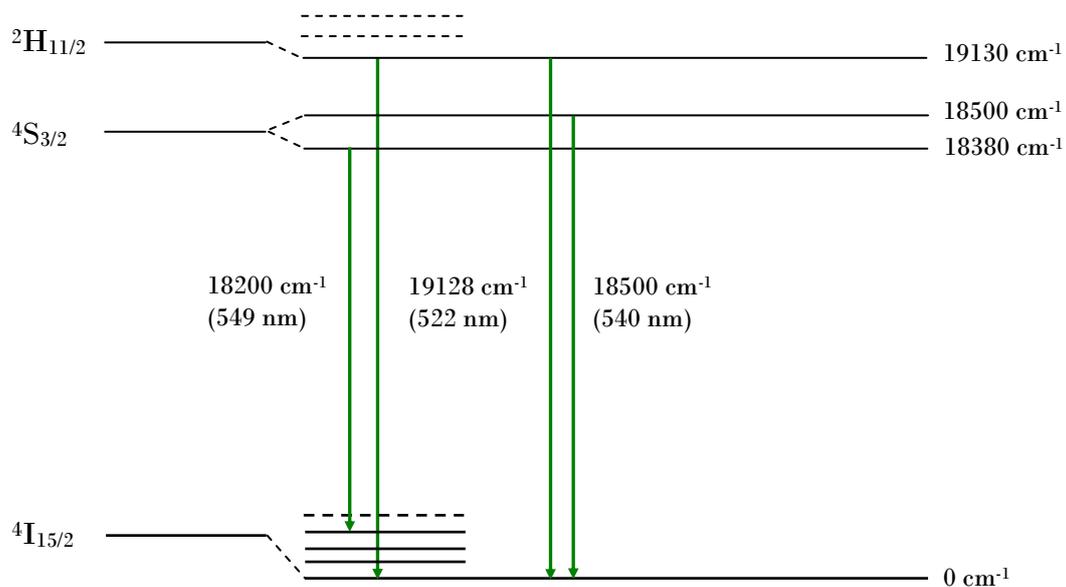


Figure III.4 : Principales transitions du spectre de l'émission verte des ions Er^{3+}

Références

- [1] J.P. Bardon, R. Javelas, *Mesure des températures de surface de matériaux semi-transparents*, CNRS-ECOTECH, 1994
- [2] Thierry d'Almeida, Thèse de doctorat, Université de Reims, France (1997)
- [3] www.GRESPI.fr
- [4] S.A. Wade, Thèse Ph.D (1999), Université de Victoria (Australie)
- [5] S.A. Wade, S.F. Collins, and G.W. Baxter, *Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing*, Applied Physics Reviews, **8** (2003) 94
- [6] E. Saïdi, B. Samson, L. Aigouy, S. Volz, P. Löw, C. Bergaud and M. Mortier, *Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy*, Nanotechnology **20** (2009) 115703 (8pp)
- [7] E. Saïdi, J. Lesueur, L. Aigouy, J. Labéguerie-Egée, M. Mortier, *Thermal imaging of hot spots in nanostructured microstripes*, 15th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomina (ICPPP15), Journal of Physics Series **214** (2010) 012098
- [8] L. Aigouy, E. Saïdi, L. Lalouat, J. Labéguerie-Egée, M. Mortier, P. Löw, C. Bergaud, *AC thermal imaging of a microwire a fluorescent nanocrystal : Influence of the near field on the thermal contrast*, Journal of Applied Physics **106**, (2009) 074301
- [9] L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, F. Vetrone, R. Naccache, H. L. Ramirez, D. Jaque, J. A. Capobianco and J. G. Solé, *Nanoparticles for highly efficient multiphoton fluorescence bioimaging*, OPTICS EXPRESS **18**, No. 23 (2010) 23544
- [10] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L. M. Maestro, E.M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Solé, and J. A. Capobianco, *Temperature sensing using fluorescent nanothermometers*, Acsnano **4**, No. 6, (2010) 3254-3258
- [11] V. K. Tikhomirov, K. Driesen, V.D. Rodriguez, P. Gredin, M. Mortier, and V.V. Moshchakov, *Optical nanoheater based on the Yb³⁺-Er³⁺ co-doped nanoparticles*, OPTICS EXPRESS **17**, No. 14 (2009) 11794
- [12] M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cusso, M. Villegas, and A.C. Caballero, *Temperature sensing with up-conversion submicron-sized LiNbO₃:Er³⁺/Yb³⁺ particles*, Applied Physics Express **4** (2011) 022601
- [13] J. Shan, W. Kong, R. Wei, N. Yao, and Y. Ju, *An investigation of the thermal sensitivity and stability of the β -NaYF₄:Yb, Er upconversion nanophosphors*, Journal of Applied Physics **107**, 045901 (2010)
- [14] Z.P. Cai, L. Xiao, H.Y. Xu, M. Mortier, *Point temperature sensor based on green decay in an Er :ZBLALiP microsphere*, Journal of Luminescence **129** (2009) 1994-1996
- [15] S.K. Singh, K. Kumar, S.B. Rai, *Diode laser pumped Gd₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor as optical nano-heater*, Applied Physics B: Lasers and Optics (2010) 100: 443-446
- [16] C. Liu, J. Heo, *Local heating from silver nanoparticles and its effect on the Er³⁺ upconversion in oxyfluoride glass*, J.Am. Ceram. Soc., **93** [10] (2010) 3349-3353
- [17] H. Kusama, O. J. Sovers, and T. Yoshioka, *Line shift method for phosphor temperature measurement*, Jpn. J. Appl. Phys., **15**(12) (1976) 2349-2358

- [18] R.V. Alves, J. Christol, M. Sun and K.A. Wickersheim, *Fluoroptic thermometry: temperature sensing using optical fibers*, Advances in Instrumentation, **38** (1983) 925-932
- [19] K.A. Wickersheim and R.B. Alves, *Recent advances in optical temperature measurement*, Ind. Res. Dev., **21** (1979) 84-89
- [20] H. Berthou and C.K. Jørgensen, *Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence*, Opt. Lett., **15**, (1990) 1100-1102
- [21] G.W. Baxter, S.A. Wade, S.F. Collins, G. Monnom, and E. Maurice, *Rare earth doped optical fibers for point temperature sensing*, Conference on Doped Fibers Devices, Denver, Proc. SPIE 2841, (1996) 249
- [22] M.C. Vergara, Thèse Master of Science (2003), *Measurement of windows glass temperature with a fluorescence intensity ratio optical fiber sensor*, Université de Victoria (Australie).
- [23] G.S. Maciel, L. de S. Menezes, A.S.L. Gomes, C.B. de Araùjo, Y. Messaddeq, A. Florez, and M.A. Aegerter, *Temperature sensor based on frequency upconversion in Er³⁺ doped fluorindate glasses*, IEEE Photonics Technol. Lett., **7** (1995) 1474
- [24] P.V. dos Santos, M.T. de Araùjo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Merdeiros Neto, and A.S.B. Sombra, *Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped chalcogenide glasse*, IEEE J. Quantum Electron, **35** (1999) 395
- [25] A.S.S. de Camargo, J.F. Possatto, L.A. de O. Nunes, R. Botero, E.R.M. Andreetta, D. Garcia, J.A. Eiras, *Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er³⁺ doped PLZT transparent ceramics*, Solid State communications., **137** (2006) 1
- [26] C. Li, B. Dong, C. Ming, M. Lei, *Application to temperature sensor based on green up-conversion of Er³⁺ doped silicate glass*, Sensors, **7** (2007) 2652
- [27] L. Aigouy, Y. De Wide, M. Mortier, *Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth doped glass particle as a probe*, Applied Physics Letters, **83**, Number 1, (2003) 147-149
- [28] L. Aigouy, Y. De Wide, M. Mortier, J. Giérak, and E. Boukhris, *Fabrication and characterization of fluorescent rare-earth doped glass particle based tips for near-field optical imaging applications*, Applied Optics **43**, No. 19 (2004) 3829
- [29] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot, *Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe*, Applied Physics Letters **87** (2005) 184105
- [30] B. Samson, L. Aigouy, R. Latempa, G. Tessier, M. Aprili, M. Mortier, J. Lesueur, D. Fournier, *Scanning thermal imaging of an electrically excited aluminum microstripe*, Journal of Applied Physics **102** (2007) 024305
- [31] B. Samson, L. Aigouy, G. Tessier, P. Löw, B. J. Kim, C. Bergaud and M. Mortier, *Thermal imaging of nickel wires with a fluorescent nanoprobe*, Journal of Physics: Conference series **92** (2007) 012089

- [32] B. Samson, L. Aigouy, G. Tessier, P. Löw, B. J. Kim, C. Bergaud and M. Mortier, *ac thermal imaging of nanoheaters using a scanning fluorescent probe*, Applied Physics Letters **92**, (2008) 023101

Chapitre IV

CHAPITRE IV: Mesure de la température par la technique RIF d'un cristal massif sous double excitation

Introduction

IV.1 Puissance seuil d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ sous excitation laser à 652 nm

IV.2 Mesure de la température d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ par utilisation de la chaufferette

Introduction

IV.2.1 Description de la chaufferette

IV.2.2 Dispositif spectroscopique de mesure de la température

IV.2.3 Processus de mesure de la température

IV.2.4 Mesure de la température d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ par la technique RIF et variation de la température de la chaufferette

- a) Détermination des lois d'évolution de la température des rapports d'intensités de fluorescence
- b) Détermination des températures T et T'
- c) Etalonnage en température

IV.3 Mesure de la température du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ sous double excitation laser (à 652 nm) et diode laser (à 974.4 nm)

IV.3.1 Mesure de la température du cristal par la technique RIF : Cas de l'échauffement induit par la diode laser excitant à 974.4 nm

Introduction

- a) Dispositif expérimental
- b) Spectre d'émission verte sous excitation laser infrarouge
- c) Spectre d'émission verte sous double excitation laser infrarouge (à 974.4 nm) et laser rouge (à 652 nm) à différentes puissances de la diode laser
- d) Procédé de mesure de la température par la technique RIF
- e) Mesure de la température d'échauffement du cristal soumis à une double excitation laser rouge et infrarouge

IV.4 Etude dynamique de la variation de la température d'échauffement du cristal

Conclusion

Introduction

Dans ce chapitre, nous appliquons la technique du rapport d'intensité de la fluorescence pour mesurer la température d'échauffement d'un cristal massif de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ codopé $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ayant une épaisseur de 0.3 mm. Le cristal étant soumis à une double excitation laser : la première excitation est assurée par un laser à colorant émettant à 652 nm. Il permet d'exciter l'émission verte des ions Er^{3+} , et est considéré comme sonde de température. La deuxième excitation s'opère avec une diode laser émettant à 974.4 nm. Cela donne à l'excitation des ions Yb^{3+} agissant comme source de chaleur.

Le choix de la puissance d'excitation du laser rouge excitant l'émission verte est un paramètre important pour la mesure de la température d'échauffement induit par le laser infrarouge. Il est nécessaire d'utiliser une puissance qui permette d'effectuer des mesures précises sans chauffer l'échantillon.

IV.1 Puissance seuil d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ sous excitation laser à 652 nm

Il est bien acceptable que la puissance d'excitation laser influe sur la mesure de la température. Il est alors nécessaire de connaître la puissance d'excitation adéquate qui ne permet pas de chauffer le cristal et en même temps d'obtenir un signal de photoluminescence assez appréciable, c'est-à-dire qu'il faut trouver un compromis entre les deux situations.

Pour cela, nous avons enregistré le spectre de fluorescence verte du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ codopé Er^{3+} (4%), Yb^{3+} (6%) par excitation avec le laser à colorant pour différentes puissances assez faibles allant de 10 à 120 mW. La figure IV.1 montre à titre d'exemple, le signal de fluorescence obtenu pour chacune des puissances 40, 70 et 100 mW.

Nous constatons qu'il y a une évolution proportionnelle de chacune des raies principales de la fluorescence verte. Nous avons aussi suivi la cinétique de fluorescence de la raie la plus intense située à 540 nm par intermittence du faisceau excitateur pour plusieurs puissances. Il s'est avéré que pour des puissances inférieures ou égales à 100 mW, l'intensité de fluorescence de cette raie reste constante au cours de l'éclairement et chute brusquement à la valeur nulle lorsqu'il y a coupure du faisceau montrant ainsi qu'il n'y a pas d'échauffement du cristal pour des puissances inférieures à 100 mW.

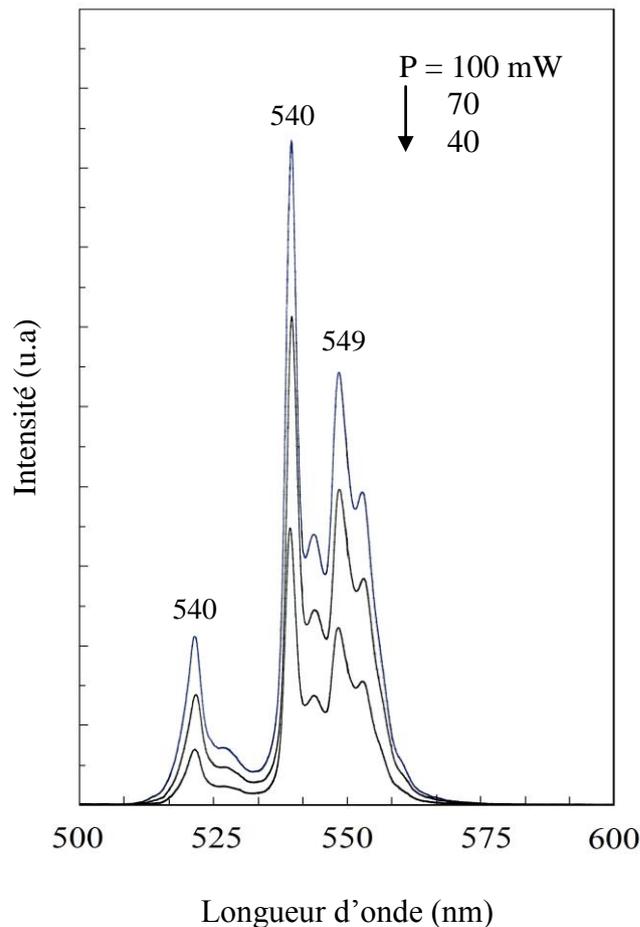


Figure IV.1 : Spectres d'émission verte de l'ion erbium dans $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$ pour les puissances 40, 70 et 100 mW sous excitation laser à 652 nm

Nous avons alors choisi d'utiliser la puissance de 100 mW pour toutes les mesures de fluorescence retenues pour le calcul de la température d'échauffement aussi bien dans le procédé utilisant la chaufferette (§ IV.2 suivant) que celui utilisant la double excitation (§ IV.3).

IV.2 Mesure de la température d'échauffement du cristal $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$ par utilisation de la chaufferette

Pour s'assurer que loi de Boltzmann puisse être appliquée pour déterminer la température, nous plaçons la plaque cristalline de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ dans une chaufferette dont la température est mesurée par un thermocouple. Le contact thermique est tel que le cristal est à la température de la chaufferette. Cette chaufferette est munie d'une petite ouverture à travers laquelle le faisceau laser rouge atteint le bord du cristal.

IV.2.1 Description de la chaufferette

Le dispositif de la chaufferette est réalisé au niveau du laboratoire. Il s'agit d'un dispositif constitué de trois plaques parallélépipédiques de cuivre dont deux formant un angle droit, sont disposées sur la troisième qui leur sert de base (figure IV.2). Le cristal est positionné contre les trois parois de cuivre. Pour permettre au faisceau laser d'atteindre le cristal, une fente de dimensions $2 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ est pratiquée au niveau de la paroi disposée perpendiculairement au faisceau d'excitation laser. Cette chaufferette peut être chauffée par effet Joule et la température est maintenue par un système de régulation.

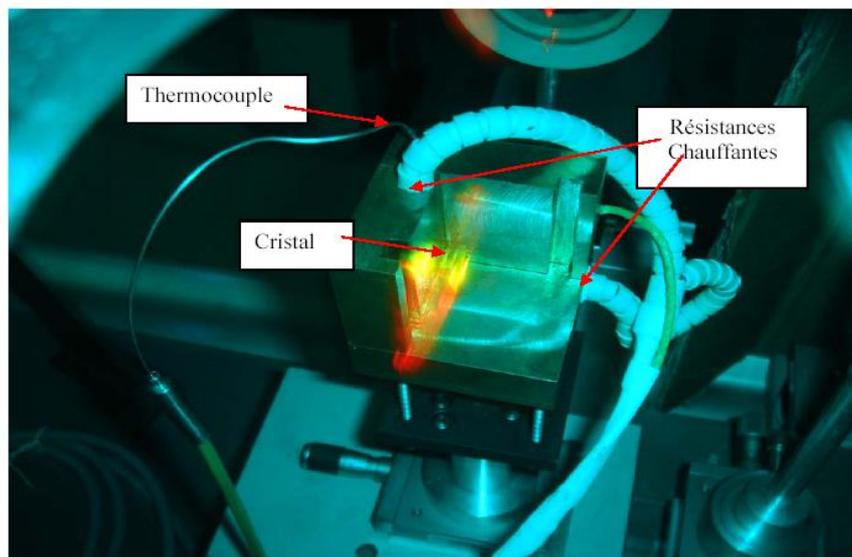


Figure IV.2 : *Photo de la chaufferette*

IV.2.2 Dispositif spectroscopique de mesure de la température

L'enregistrement des spectres d'émission verte des ions Er^{3+} a été réalisé en utilisant le montage expérimental schématisé sur la figure IV.3.

L'excitation du cristal, collé par une graisse thermique au niveau de l'angle des trois parois de la chaufferette, se fait par un laser à colorant (Kiton-Red) lui-même pompé par un laser à Argon ionisé fonctionnant en mode multiraies. L'excitation se fait à une longueur d'onde égale à 652 nm pour une puissance de 100 mW. Afin de minimiser les effets de réabsorption de la fluorescence des ions Er^{3+} , l'excitation laser du cristal s'opère au bord du cristal.

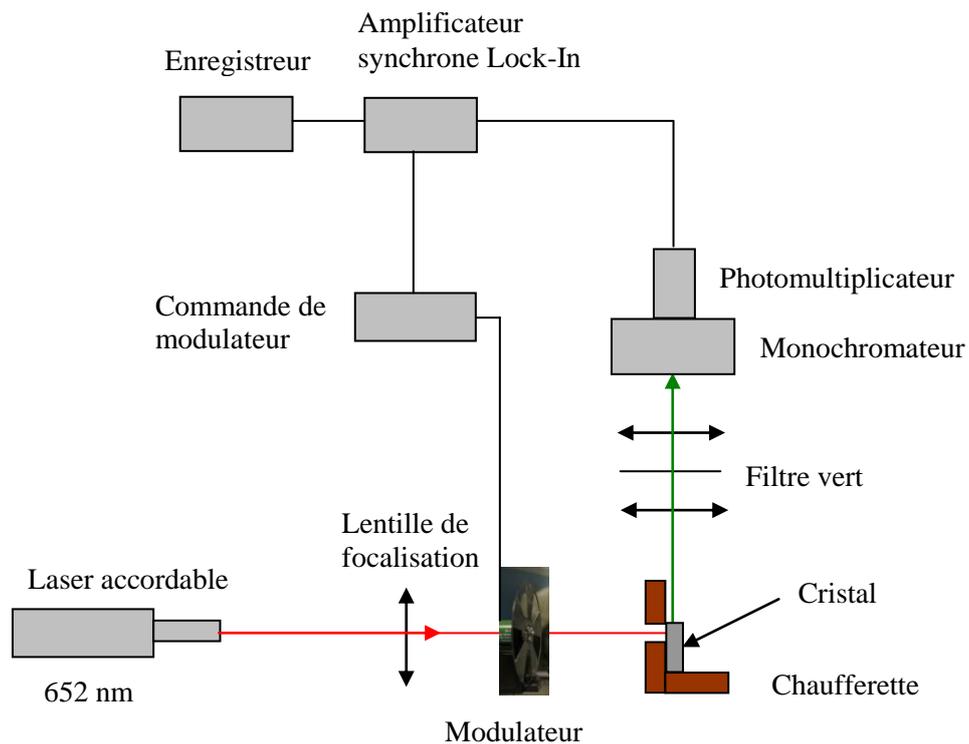


Figure IV.3 : *Dispositif expérimental d'excitation par le laser rouge échantillon placé sur la chaufferette*

La fluorescence verte des ions erbium est collectée par un monochromateur (Jobin-Yvon M25) à réseaux interchangeables positionné perpendiculairement au faisceau exciteur modulé à 7 Hz. Un photomultiplicateur Hamamatsu R928 assure la détection du signal amplifié par un amplificateur à détection synchrone EGG 5206 puis enregistré par un enregistreur. Un jeu de trois lentilles de focalisation et de collecte permet d'optimiser l'émission verte.

IV.2.3 Processus de mesure de la température

Le spectre de la fluorescence verte des ions erbium émanant des niveaux thermalisés $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ fait apparaître trois principales raies (Figure IV.4) positionnées aux longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm correspondantes aux transitions suivantes telles que nous l'avons détaillées au paragraphe III.4 :

- raie 522 nm : $^2H_{11/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(1)$
- raie 540 nm : $^4S_{3/2}(2) \rightarrow ^4I_{15/2}(1)$
- raie 549 nm : $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(4)$

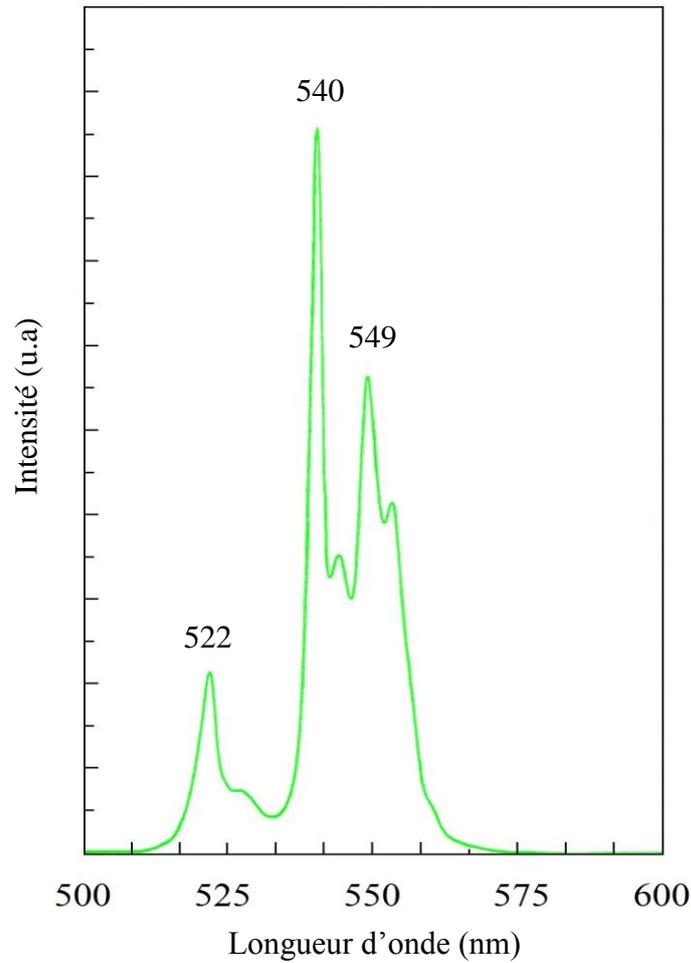


Figure IV.4 : Spectre d'émission verte de l'ion erbium dans la matrice $Cd_{0.7}Sr_{0.3}F_2 : Er^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%) ($\lambda_{exci} = 652 \text{ nm}$ et $P = 100 \text{ mW}$)

Les intensités relatives de ces raies dépendent de la température selon la loi de Boltzmann :

$$\frac{I_{522}}{I_{549}} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{I_{522}}{I_{540}} = C \exp\left(-\frac{\Delta E'}{kT'}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Où $\Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$, k est la constante de Boltzmann exprimé en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T et T' seront exprimés en K.

Nous commençons par enregistrer un spectre de la fluorescence verte à température ambiante (21 °C). Un tel spectre nous permet de calculer les constantes C et C' en supposant qu'à cette température il n'y a pas d'échauffement du cristal. Ensuite nous chauffons graduellement la chaufferette de 20 à 110 °C par pas de 10 °C. A chaque température nous enregistrons un spectre de la fluorescence verte. Les rapports $\frac{I_{522}}{I_{549}}$ et $\frac{I_{522}}{I_{540}}$ correspondants permettent de déterminer respectivement les températures T et T' à comparer à celle affichée par le diapositif de chaufferette.

IV.2.4 Mesure de la température d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ par la technique RIF et variation de la température de la chaufferette

a) Détermination des lois d'évolution des rapports d'intensités de fluorescence en fonction de la température

Afin de pouvoir mesurer les constantes C et C' données dans les relations (IV.1) et (IV.2), nous avons enregistré un spectre à température ambiante (21 °C). A cette température et sous excitation laser à une puissance de 100 mW, nous supposons qu'il n'y a pas d'échauffement du cristal.

Les constantes C et C' sont alors déterminées en prenant soin d'utiliser les données constantes suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta E &= 750 \text{ cm}^{-1}, \Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1} \\ k &= 0.6951 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1} \\ T &= T' = 294 \text{ K}\end{aligned}$$

Les valeurs de C et C' trouvées en échelle logarithmique sont :

$$\text{Ln}C = 2.580 \text{ et } \text{Ln}C' = 1.519$$

Les relations de calcul de T et T' sont alors données par les relations :

$$T = \frac{1079}{2.580 + \ln \frac{I_{549}}{I_{522}}} \quad (\text{IV.3})$$

$$T' = \frac{906}{1.519 + \ln \frac{I_{540}}{I_{522}}} \quad (\text{IV.4})$$

b) Détermination des températures T et T'

Lorsque l'échantillon est chauffé par effet Joule (chaufferette) à des températures graduelles à partir de 21 °C jusqu'à 110 °C, les intensités d'émission à 540 et 549 nm diminuent de façon appréciable alors que l'intensité d'émission à 522 nm augmente légèrement (Figure IV.5 et IV.6).

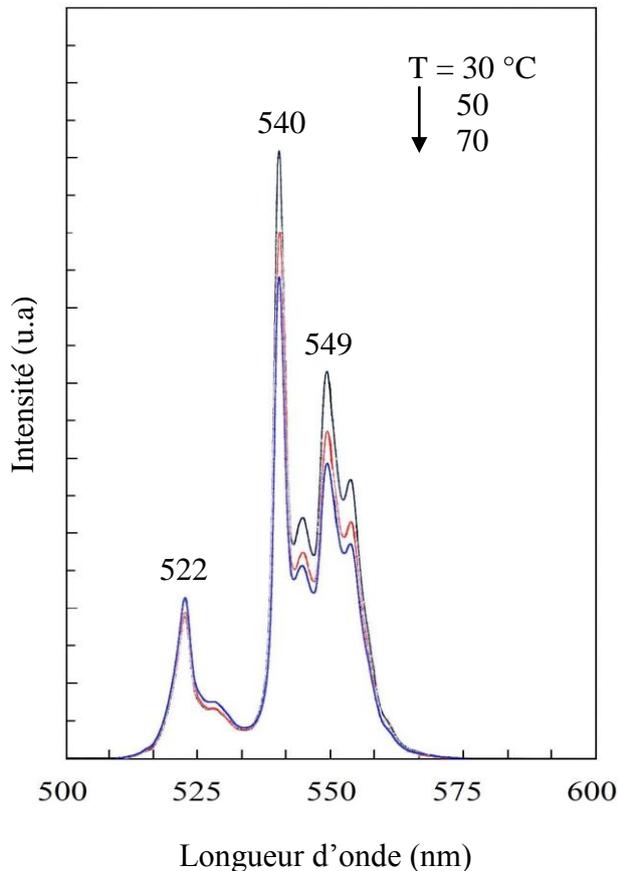


Figure IV.5 : Evolution du spectre d'émission du cristal en fonction de sa température

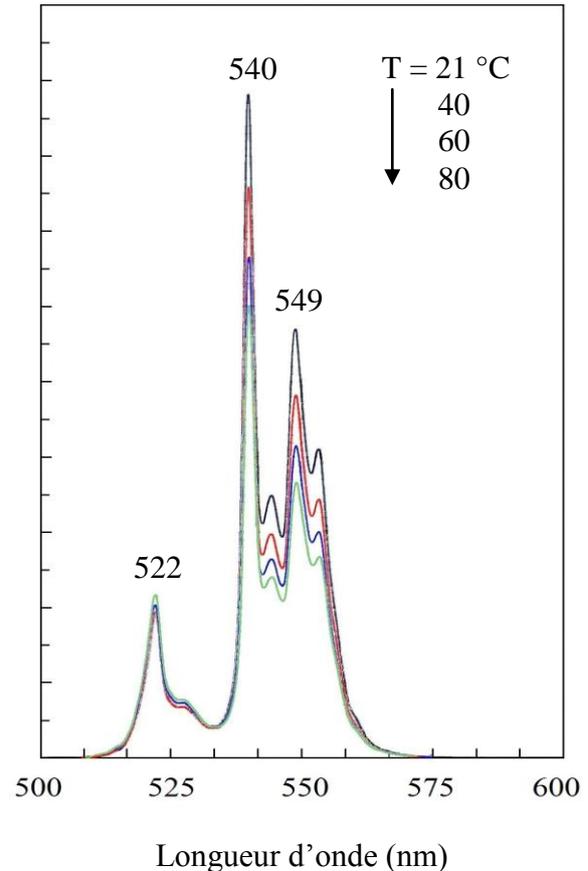


Figure IV.6 : Evolution du spectre d'émission du cristal en fonction de sa température

Par utilisation de la technique RIF, nous avons calculé les températures T et T' associés respectivement aux couples de raies (549, 522 nm) et (540, 522 nm). L'ensemble des résultats sont rassemblés sur le tableau IV.1 et comparés aux températures de la chaufferette.

T (K)	T' (K)	T (K) de la chaufferette
301,3	302,0	303
311,2	313,1	313
321,2	322,4	323
330,1	332,7	333
340,1	343,6	343
351,9	354,3	353
360,8	363,6	363
372,1	371,2	373
383,9	382,3	383

Tableau IV.1 : Températures T et T' calculées comparées à la température de la chaufferette

Nous constatons, dans la plage de température considérée, qu'il y a un bon accord entre d'une part la température T et T' et d'autre part la température de la chaufferette.

c) Etalonnage en température

Les valeurs logarithmiques des rapports d'intensités varient linéairement en fonction de l'inverse de la température selon les relations :

$$\ln\left(\frac{I_{549}}{I_{522}}\right) = -\ln C + \frac{\Delta E}{kT} \quad (\text{IV.5})$$

$$\ln\left(\frac{I_{540}}{I_{522}}\right) = -\ln C' + \frac{\Delta E'}{kT'} \quad (\text{IV.6})$$

Nous avons alors enregistré sur la figure IV.7 les graphes associés à ces variations. Les pentes des droites représentant ces variations sont 1089.5 et 908.0 K. Ces pentes de valeurs respectives $\Delta E/k$ et $\Delta E'/k$ permettent de calculer les grandeurs spectroscopiques ΔE et $\Delta E'$ représentant les écarts énergétiques entre les deux niveaux émetteurs associés aux deux couples de raies. Les valeurs de ΔE et $\Delta E'$ trouvées sont respectivement 757 et 631 cm^{-1} sont en très bon accord avec les résultats émanant de la spectroscopie : 750 cm^{-1} (= 19130-18380) cm^{-1} et 630 cm^{-1} (= 19130-18500) cm^{-1} tel que nous l'avons exposé au paragraphe III.4.

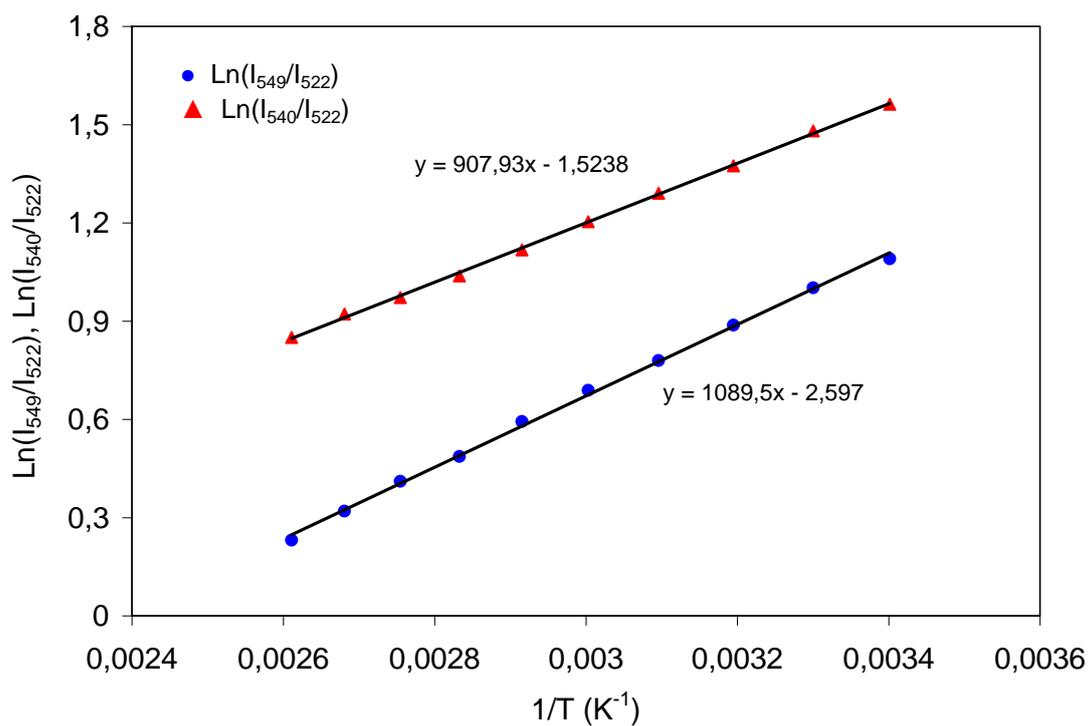


Figure IV.7 : Variation des logarithmes des rapports d'intensité en fonction de $1/T$. T étant la température de la chaufferette.

Il ressort de ces résultats, que la température du cristal peut être déterminée par la loi de Boltzmann à partir des mesures des intensités des raies de l'émission verte des ions erbium.

IV.3 Mesure de la température du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ sous double excitation laser (à 652 nm) et diode laser (à 974.4 nm)

IV.3.1 Mesure de la température du cristal par la technique RIF : Cas de l'échauffement induit par la diode laser excitant à 974.4 nm

Introduction

Dans cette étude, nous envisageons de mesurer la température d'échauffement du cristal $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}(4\%), \text{Yb}^{3+}(6\%)$ induit par un faisceau laser infrarouge émis par une diode laser. Le cristal étudié est alors exposé à une double excitation par le laser à colorant ayant la longueur d'onde $\lambda = 652 \text{ nm}$ d'une part et par le laser infrarouge de longueur d'onde 974.4 nm d'autre part. Les deux faisceaux sont parallèles et ne se superposent pas. Le premier ayant une puissance fixe de 100 mW ne pouvant pas provoquer un échauffement du cristal à cette puissance tel que nous l'avons décrit au paragraphe (IV.1) mais permet de contrôler l'émission verte des ions Er^{3+} utilisée pour la détermination de la température. Le deuxième faisceau permet à des puissances variées d'assurer l'échauffement du cristal.

a) dispositif expérimental

Pour le dispositif permettant d'enregistrer les spectres d'émission verte sous double excitation, nous utilisons le même dispositif que celui de la chaufferette en lui rajoutant la diode laser et une lentille de focale 7 cm permettant de focaliser le faisceau infrarouge sur l'échantillon de dimensions $(3.5 \times 4 \times 0.3) \text{ mm}^3$ (Figure IV.8 et 9). Nous procédons par la suite à focaliser le faisceau (974.4 nm) sur trois endroits différents : à des distances de $d = 0.5 \text{ mm}$, $d = 2 \text{ mm}$ et $d = 3 \text{ mm}$ par rapport au bord de l'échantillon là où il y a l'impact du faisceau laser rouge.

b) Spectre d'émission verte sous excitation laser infrarouge

L'échantillon étudié est codopé $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Le spectre d'absorption dans le domaine infrarouge 860-1100 nm a été présenté au paragraphe II.2. Ce spectre fait apparaître une bande d'absorption centrée autour de 974.1 nm correspondant à l'absorption de l'unique multiplet $^2\text{F}_{5/2}$ des ions Yb^{3+} .

L'excitation des ions Yb^{3+} avec le faisceau de la diode laser à une longueur d'onde de 974.4 nm provoque un transfert d'énergie vers les ions Er^{3+} selon le mécanisme décrit au paragraphe II.3.3. Nous obtenons alors une émission verte des ions Er^{3+} . Toutefois, ce signal d'émission est assez faible comparativement au signal d'émission directe des ions Er^{3+} enregistré dans les mêmes conditions tel que le présente la figure IV.10.

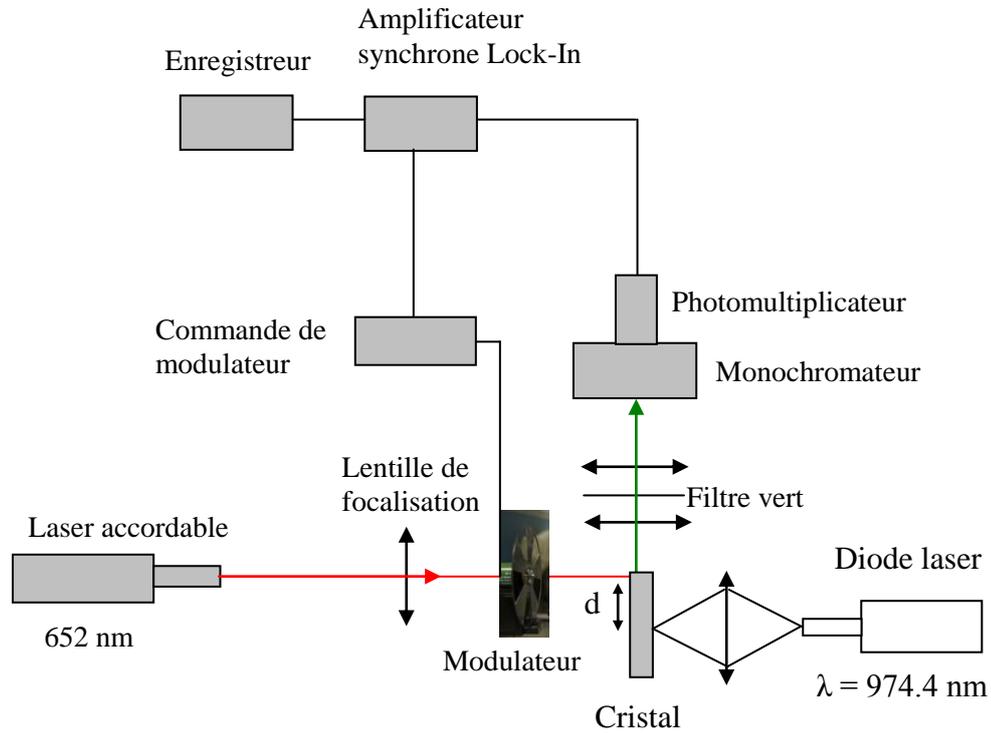


Figure IV.8 : Dispositif expérimental de double excitation laser et diode laser

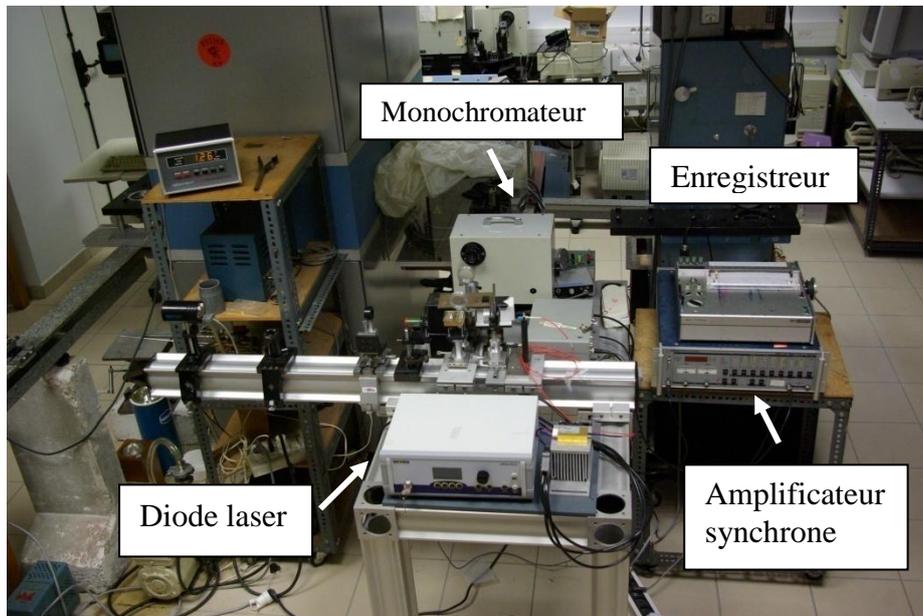


Figure IV.9 : Photo de dispositif expérimental schématisé sur la figure IV.8

Seul le faisceau laser rouge est modulé. La tension électrique délivrée par le photomultiplicateur correspondant à l'émission verte produite par l'excitation infrarouge n'est pas modulée. Cette tension continue ne peut être amplifiée par l'amplificateur à détection synchrone. L'émission verte produite par l'excitation infrarouge est donc indétectable.

De ce fait, nous jugeons que le faisceau de la diode laser participe à l'échauffement du cristal sans pour autant agir sur l'émission verte produite par l'excitation laser rouge.

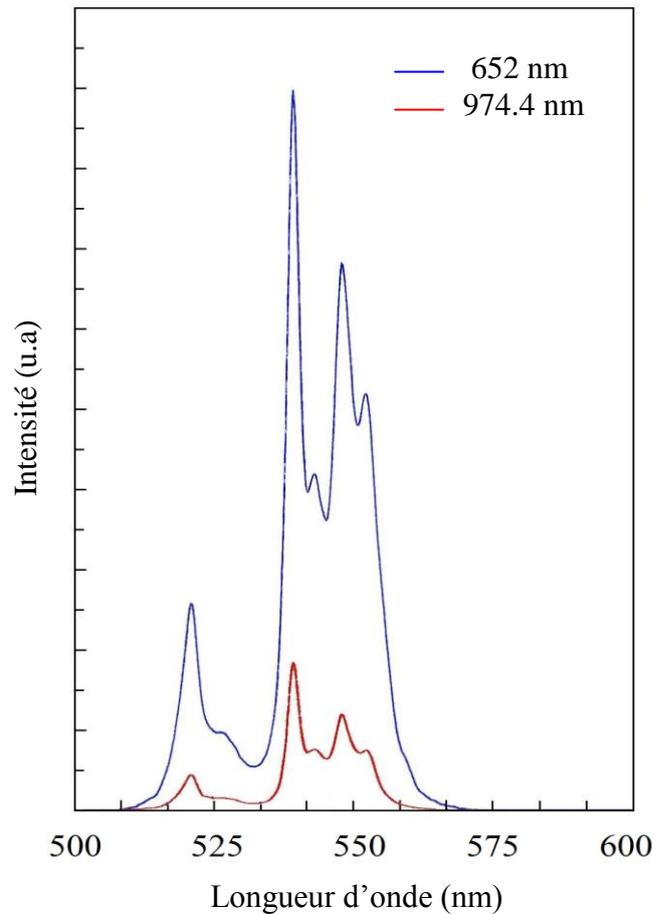


Figure IV.10 : Spectres d'émission verte de $Sr_{0.3}Cd_{0.3}F_2 : Er (4\%), Yb (6\%)$ excités par 652 et 974.4 nm avec la même puissance ($P=300\text{ mW}$)

c) Spectre d'émission verte sous double excitation laser infrarouge (à 974.4 nm) et laser rouge (à 652 nm) à différentes puissances de la diode laser

Nous avons enregistré une série de spectre d'émission verte des ions Er^{3+} en excitant simultanément l'échantillon de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2 : Er^{3+} (4\%), Yb^{3+} (6\%)$ avec le faisceau IR ($\lambda = 974.4\text{ nm}$) et le faisceau laser rouge ($\lambda = 652\text{ nm}$) délivré par le laser à colorant Kiton-Red. La puissance de ce dernier est fixée à 100 mW pour l'ensemble des spectres enregistrés. Une

telle puissance du faisceau laser rouge n'induit aucun échauffement du cristal. Seule l'excitation par la diode laser à des puissances variées permet d'agir thermiquement sur le cristal et de là avoir une température d'échauffement pour chaque puissance du faisceau incident de la diode laser. La figure IV.11 présente à titre d'exemple un spectre d'émission verte des ions Er^{3+} dans le domaine spectral 500-600 nm sous simple excitation laser rouge de puissance 100 mW comparé à un deuxième spectre obtenu sous double excitation laser rouge et infrarouge. Le faisceau infrarouge a une puissance de 900 mW.

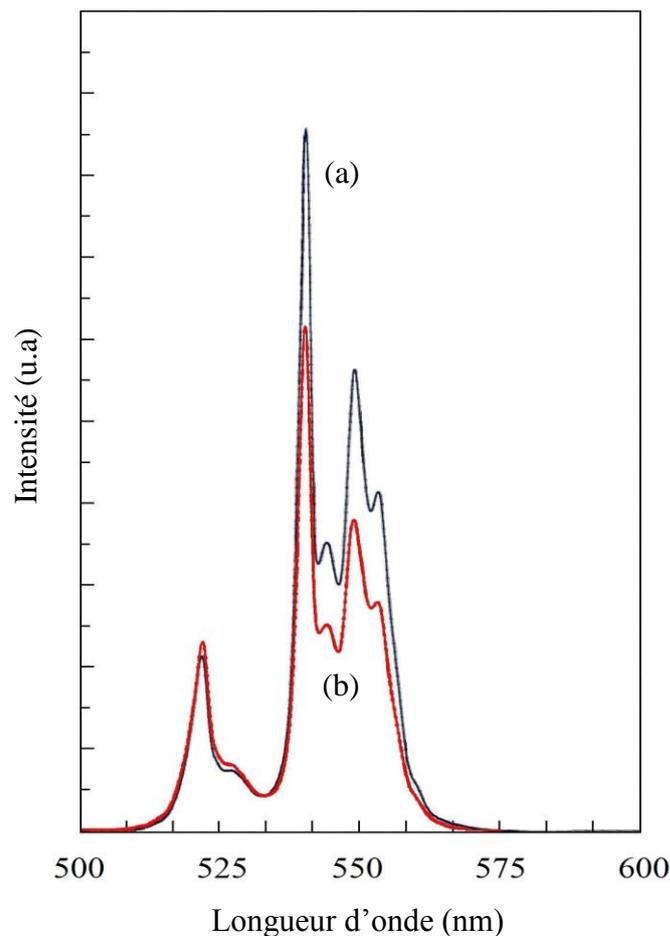


Figure IV.11 : Spectres d'émission verte du $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$: Er (4%), Yb (6%) excité par le laser à colorant ($\lambda = 652$ nm et $P = 100$ mW) (a) et chauffé par une diode laser ($\lambda = 974.4$ nm et $P = 900$ mW) (b)

L'effet de la double excitation est marquée par une diminution bien nette des raies situées à 540 et 549 nm et une légère augmentation de la raie 522 nm. Cet aspect spectroscopique rend compte de l'élévation de la température de l'échantillon. En effet, le niveau $^2\text{H}_{11/2}$ très proche du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ se peuple au profit de ce dernier lorsque la

température de l'échantillon augmente tel que nous l'avons mis en évidence lors de l'étude avec la chaufferette.

d) Procédé de mesure de la température par la technique RIF suite à l'échauffement induit par la diode laser

La technique RIF repose sur la mesure des intensités d'émission des trois principales raies (522, 540 et 549 nm) du spectre de l'émission verte. Les intensités de ces raies sont sensibles à la variation de la température de l'échantillon. Il y va sans dire de mesurer avec précision l'intensité de chacune de ces raies pour avoir une mesure fiable de la température via la technique RIF.

Nous procédons alors à suivre sur enregistreur la cinétique de chaque raie d'émission en quatre étapes successives. Nous commençons par enregistrer de l'évolution de l'intensité d'une raie pendant 60 s sous excitation laser rouge uniquement (Figure IV.12 (a)). Le faisceau de la diode étant coupé par un obstacle pendant cette période (étape 1). Au cours de la deuxième étape, nous continuons à enregistrer l'intensité de cette même raie sous double excitation laser rouge et infrarouge. Il y a lieu de constater la diminution ou l'augmentation de l'intensité de la raie en question (Figure IV.12 (b)). Dans l'étape trois et quatre, nous nous assurons de la reproductibilité des deux premières étapes.

Nous résumons sur la figure (IV.13) ce processus obtenu pour les raies et à une puissance donnée de la diode laser. L'enregistrement des intensités au cours de la première étape permet d'évaluer les constantes C et C' présentes dans la loi d'évolution du rapport d'intensité de luminescence en fonction de la température. Par contre, les intensités stabilisées des raies obtenues pendant la seconde étape permettent d'évaluer la température d'échauffement du cristal via la mesure de T et T' obtenue respectivement pour chacun des couples de raies (522, 549 nm) et (522, 540 nm)

e) Mesure de la température d'échauffement du cristal soumis à une double excitation laser rouge et infrarouge

Nous avons suivi l'évolution des intensités des trois principales raies du spectre d'émission verte en fonction de la puissance incidente du faisceau infrarouge de la diode laser. Ceci nous a permis, en utilisant la technique RIF d'évaluer les températures d'échauffement du cristal ΔT et $\Delta T'$ ($\Delta T = T - T_{amb}$, $\Delta T' = T' - T_{amb}$). Les températures T et T' sont les températures obtenues pour chacun des couples de raies qui sont censées être très proches.

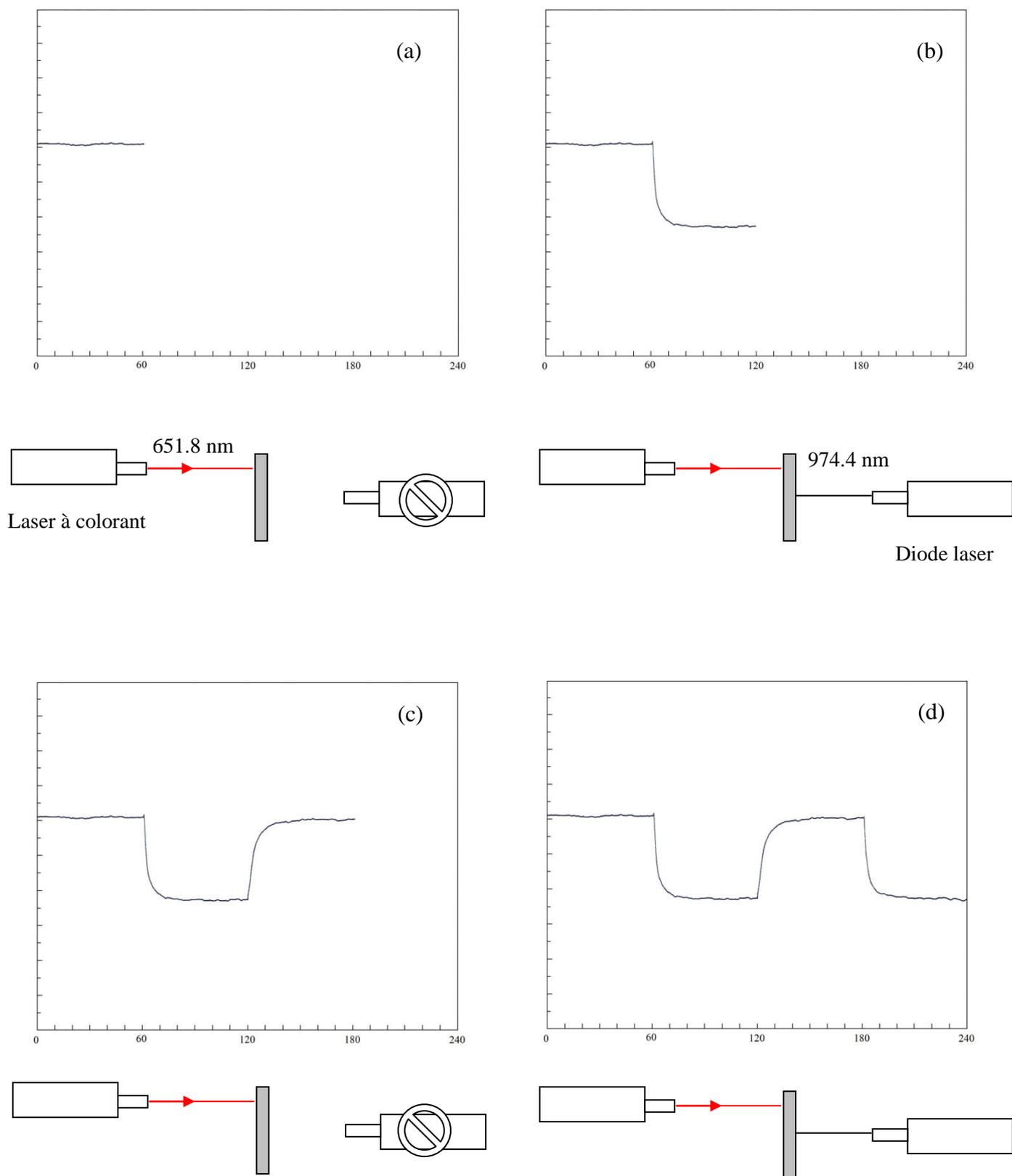


Figure IV.12: Enregistrement de la variation de l'intensité de la raie 549 nm en fonction du temps

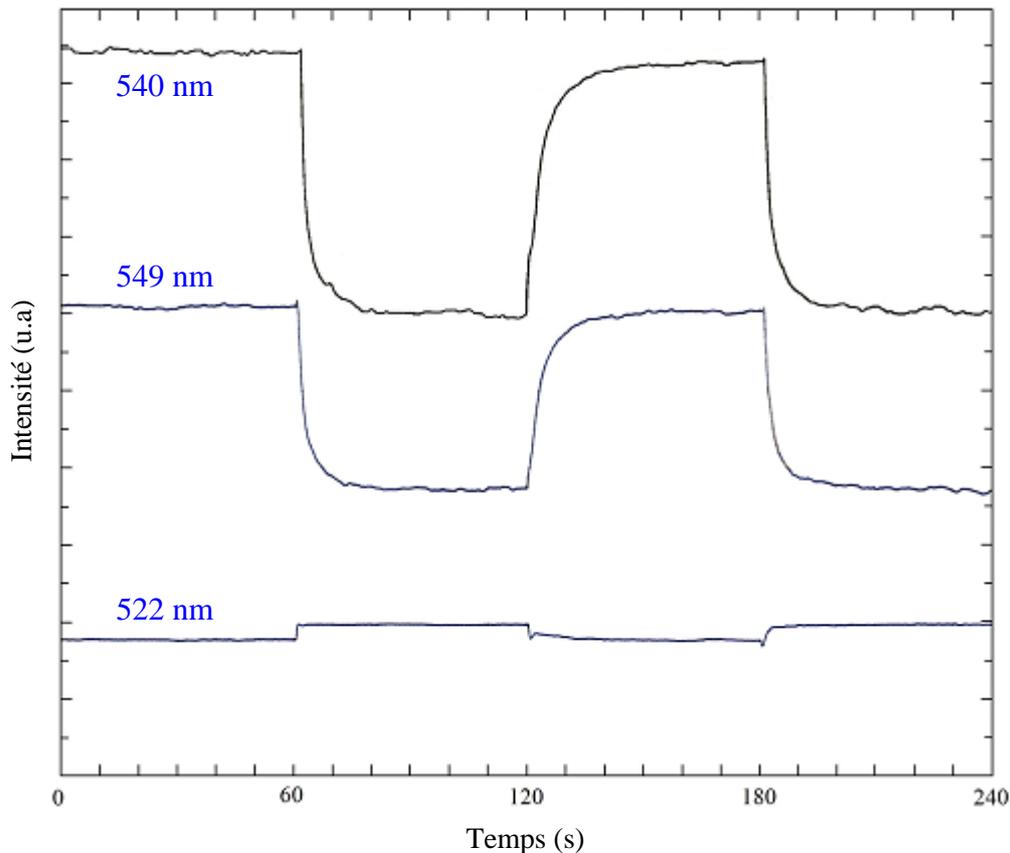


Figure IV.13 : *Variation de l'intensité des raies de l'émission verte en fonction du temps (puissance = 900 mW)*

Nous avons obtenu ces résultats selon l'endroit d'impact du faisceau de la diode laser sur l'échantillon. Nous avons souligné dans le sous paragraphe (IV.3.1) que les faisceaux excitateurs sont alignés mais ne se chevauchent pas.

Nous avons alors opéré en mesurant la température du cristal lorsque le faisceau de la diode est incident sur trois endroits distants du spot laser du laser rouge de $d = 0.5$ mm, $d = 2$ mm et $d = 3$ mm pour une surface d'échantillon 3.5×4 mm².

Le tableau IV.2 résume les élévations de température pour des puissances incidentes variant de 20 à 900 mW lorsque le faisceau de la diode est à 0.5 mm du bord du cristal. La figure IV.14 donne le tracé de la variation de ces températures en fonction de la puissance. Notons qu'il y a un très bon accord entre ΔT et $\Delta T'$ pour les basses puissances allant jusqu'à 400 mW et un accord acceptable pour les puissances jusqu'à 900 mW.

Puissance incidente (mW)	ΔT (°C)	$\Delta T'$ (°C)
20	1,0	1,0
60	3,0	3,0
97	5,0	5,0
205	10,5	12,0
308	16,0	17,5
407	21,5	23,0
501	27,0	29,0
616	34,0	36,0
721	41,0	43,0
825	49,5	52,5
897	55,5	57,5

Tableau IV.2 : Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance incidente à une distance $d = 0.5$ mm du bord du cristal

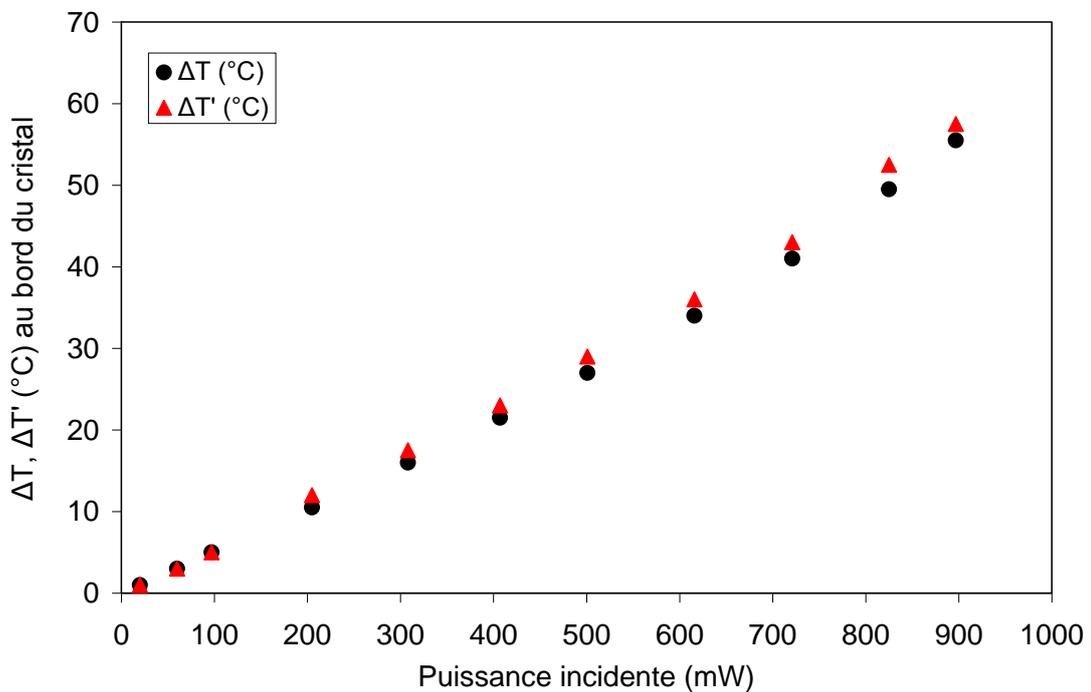


Figure IV.14 : Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance incidente à 0.5 mm du bord du cristal

Nous avons aussi étudié la variation de la température en fonction de la puissance excitatrice par rapport à la position d'impact sur le cristal du faisceau infrarouge délivré par la diode laser pour deux autres distances d'impact. Dans le premier cas, le spot du laser infrarouge est à $d = 2$ mm par rapport au faisceau laser rouge contrôlant la fluorescence verte.

Les températures évaluées sont plus faibles que dans le cas précédent où nous enregistrons un écart de 18 °C pour une puissance incidente de 900 mW. Le même comportement a été observé pour une distance $d = 3$ mm où la température chute de 30 °C pour la puissance de 900 mW. L'échauffement à l'intérieur du cristal n'étant pas homogène. Il y a un échauffement important dans le volume proche du volume sondé par le faisceau laser rouge. Par contre, plus on s'éloigne du volume sondé plus la température mesurée est faible. Cela semble dire que la diffusion de la chaleur absorbée par le volume chauffé est assez lente.

Nous avons comparé les résultats des trois situations sur la figure IV.15 et le tableau IV.3. Il y a lieu de constater que l'écart en température entre les trois positions devient de plus en plus important pour les fortes puissances (Figure IV.16).

Puissance incidente (mW)	d = 0.5 mm		d = 2 mm		d = 3 mm	
	ΔT (°C)	$\Delta T'$ (°C)	ΔT (°C)	$\Delta T'$ (°C)	ΔT (°C)	$\Delta T'$ (°C)
20	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	3,0	3,0	2,0	2,0	0,0	0,0
97	5,0	5,0	3,0	3,0	1,5	1,5
205	10,5	12,0	6,0	6,0	3,5	4,0
308	16,0	17,5	8,0	8,5	6,0	6,0
407	21,5	23,0	12,0	12,5	8,0	8,0
501	27,0	29,0	16,0	17,0	11,0	11,0
616	34,0	36,0	21,5	23,0	13,5	14,0
721	41,0	43,0	27,5	29,0	16,5	17,5
825	49,5	52,5	32,5	34,0	20,0	20,5
897	55,5	57,5	37,5	39,5	24,5	25,5

Tableau IV.3 : Variation de la température d'échauffement du cristal en fonction de la puissance du laser et de la position d'impact du laser sur le cristal pour les distances 0.5 mm, 2 mm et 3 mm du bord du cristal

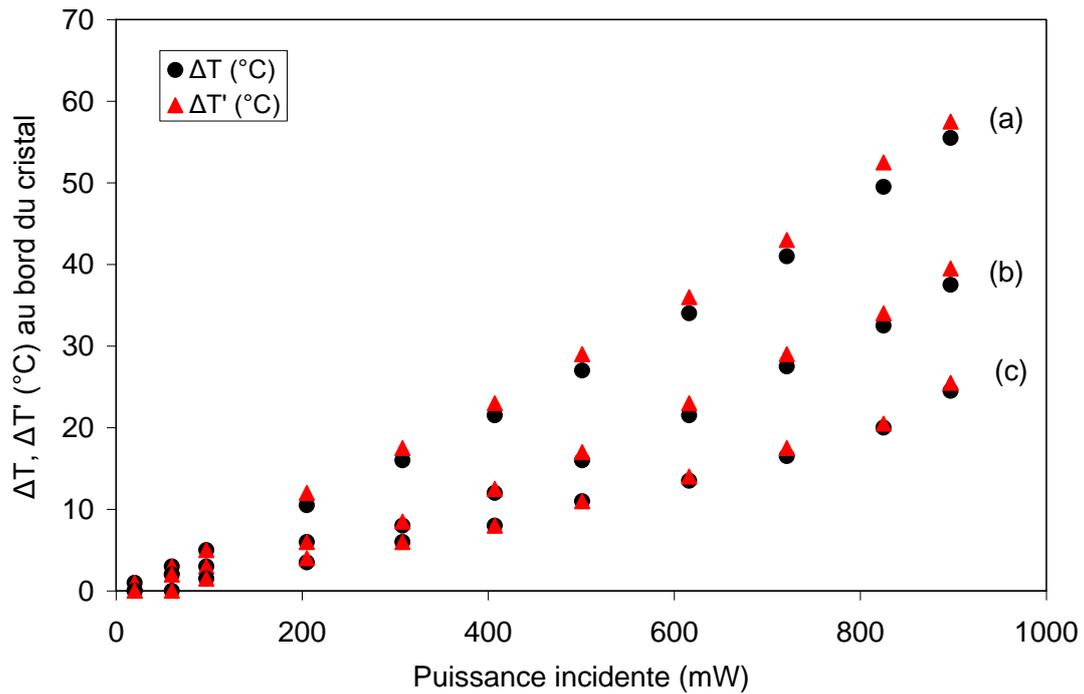


Figure IV.15 : Variation de la température d'échauffement du cristal en fonction de la puissance du laser et de la position d'impact du laser sur le cristal (a) à 0.5 mm, (b) à 2 mm, (c) à 3 mm

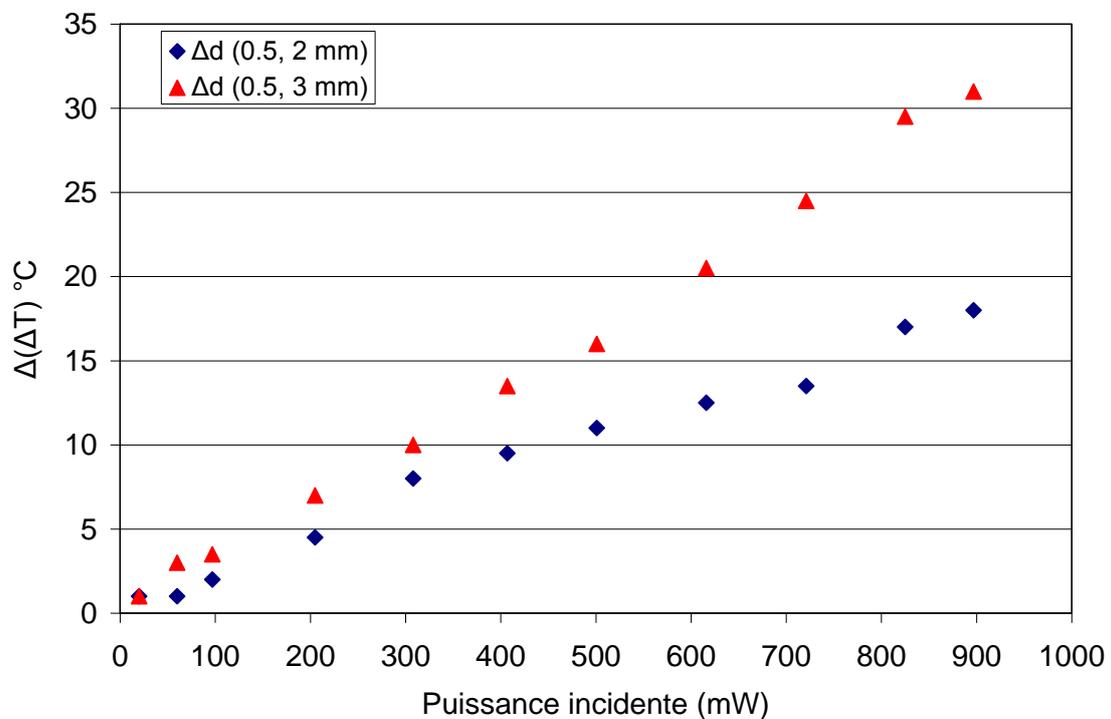


Figure IV.16: Ecart de la température d'échauffement du cristal en fonction de la puissance du laser excitateur
 (a) Ecart entre la température au bord du cristal (0.5 mm) et la température à 2 mm
 (b) Ecart entre la température au bord du cristal (0.5 mm) et la température à 3 mm

III.4 Etude dynamique de la variation de la température d'échauffement du cristal

L'étude dynamique consiste à étudier la variation de la température du cristal au cours du temps d'excitation. Les températures sont toujours évaluées à partir des variations d'intensités au cours du temps pour chacune des raies intervenant dans la technique RIF et ceci pour une puissance de diode égale à 900 mW.

La figure IV.17 montre la stabilisation de la température d'échauffement pour une position de volume chauffé à 0.5 mm de volume sondé. La température mesurée se stabilise à la valeur de 58 °C au bout de 18 s. Il ya toujours un bon accord entre ΔT et $\Delta T'$.

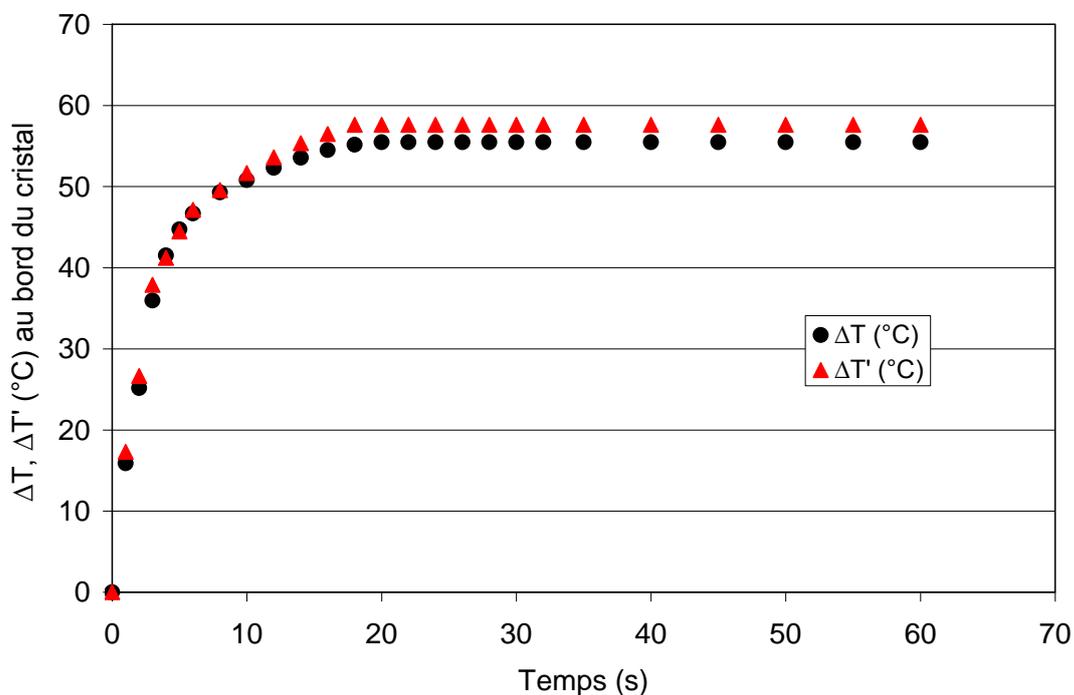


Figure IV.17 : Variation de la température d'échauffement en fonction du temps à 0.5 mm du bord du cristal ($P = 900$ mW)

Nous avons tracé le même graphique pour les distances $d = 2$ mm et $d = 3$ mm entre le spot du laser rouge et le laser infrarouge (Figure IV.18). Dans les trois situations la température du cristal lors de l'excitation laser des ions Yb^{3+} atteint une valeur stable au bout d'une vingtaine de secondes. Au cours des toutes premières secondes la température augmente à une vitesse dépendant de la distance entre les volumes sondés et chauffés. Cette vitesse varie de 10 °C/s pour $d = 0.5$ mm à 2 °C/s pour $d = 3$ mm.

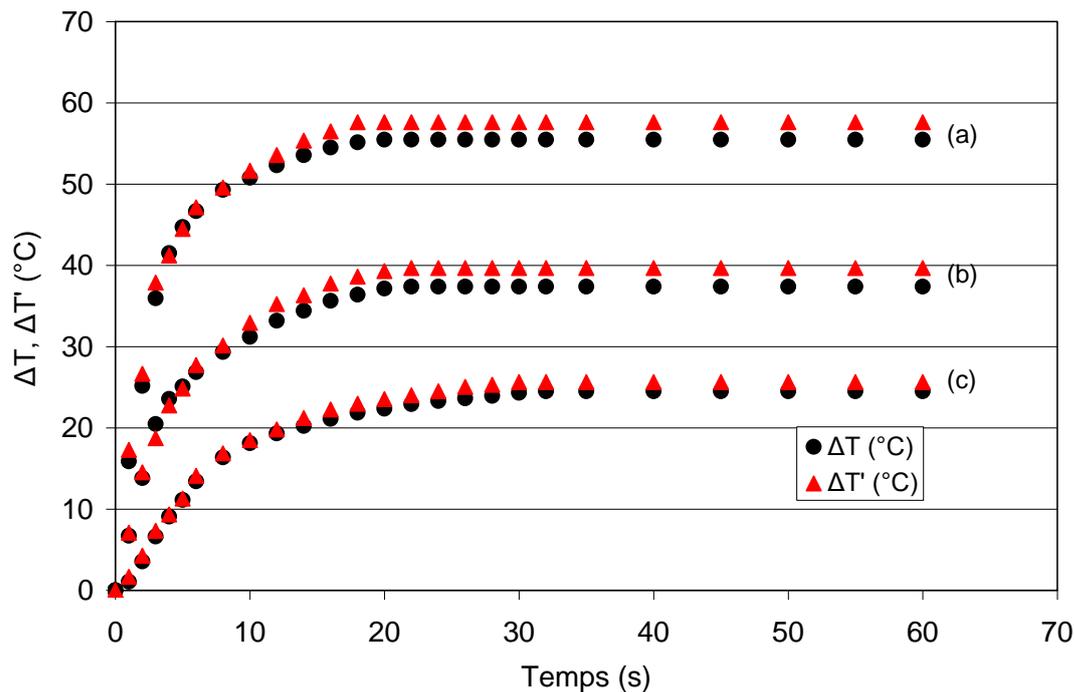


Figure IV.18 : Cinétique de variation de la température d'échauffement du cristal positionné à une distance d du bord du cristal, $d = 0.5 \text{ mm}$ (a), $d = 2 \text{ mm}$ (b), $d = 3 \text{ mm}$ (c)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mesuré les températures d'échauffement au sein d'une plaque cristalline de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ codopé $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ d'épaisseur 0.3 mm. L'échauffement induit par l'excitation des ions Yb^{3+} à 974.4 nm a été évalué à une distance (d) au bord du cristal massif, par la fluorescence verte des ions erbium excitée par le laser rouge à 652 nm.

Nous avons évalué les températures d'échauffement due à l'excitation laser infrarouge en utilisant les deux couples de raies (522, 540 nm) et (522, 549) de l'émission verte provenant des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} en équilibre thermique pour avoir simultanément deux mesures. Ce choix nous permet d'avoir plus de précision sur la mesure de la température.

La mesure des échauffements du cristal ont été effectuées en fonction de la puissance incidente du laser infrarouge (20 à 900 mW) et la distance entre le volume chauffé et sondé. Cette étude a montré que l'échauffement de la matrice dépend de la position d'impact du faisceau laser de la diode laser par rapport au faisceau excitateur rouge et pour lequel nous avons relevé une température d'échauffement de 57 °C lorsque les deux faisceaux sont

rapprochés de 0.5 mm pour une puissance infrarouge de 900 mW. Cette température diminue au fur et à mesure que le volume sondé s'éloigne du volume chauffé.

L'étude dynamique a montré que pour les trois distances entre le volume chauffé et sondé le cristal s'échauffe rapidement et que le régime permanent est établi au bout de 20 secondes.

Chapitre V

CHAPITRE V : Mesure de la température d'échauffement d'une microparticule cristalline fixée à une sonde thermorésistive

Introduction

- V.1 Description de la sonde thermorésistive utilisée
- V.2 Préparation des microparticules et fixation sur la pointe de la sonde
- V.3 Dispositif expérimental d'enregistrement des spectres d'émission de la particule fluorescente
- V.4 Puissance seuil d'excitation ne provoquant pas d'échauffement de la microparticule
 - a) Comportement spectroscopique de la microparticule
 - b) Puissance seuil d'excitation
- V.5 Etude de la variation de la température de la microparticule en fonction de la puissance excitatrice (particule A)
- V.6 Influence de la taille des microparticules sur la température d'échauffement
- V.7 Influence de la défocalisation du faisceau laser exciteur sur la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente
- V.8 Effet de la longueur d'excitation laser sur la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente
- V.9 Etude de variation de la température d'échauffement d'une microparticule fluorescente de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+} (4\%), \text{Yb}^{3+}$ portée par une sonde thermorésistive parcourue par un courant
 - V.9.1 Variation de la température d'échauffement en fonction du courant parcourant la sonde
 - a) Evolution du signal de photoluminescence en fonction du courant parcourant la sonde
 - b) Variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction du courant parcourant la sonde : cas des particules L, M, N
 - c) Evolution de la température d'échauffement de la microparticule A en fonction de courant électrique
 - V.9.2 Mesure de la température au niveau du filament thermorésistif de la sonde en fonction du courant et comparaison avec la température du microcristal dopé

Conclusion

Références

Introduction

Après la mesure de la température d'échauffement du cristal massif, nous voulons mesurer la température du même cristal mais en dimensions réduites (micrométrique). Les microparticules fluorescentes de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ dopés Er^{3+} et codopées $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ issues du même matériau ont été placées à l'extrémité d'une sonde thermorésistive de Wollaston couramment utilisée dans les microscopes thermiques à sonde locale (SThM). L'échauffement du microcristal se fait par une excitation laser rouge à 652 nm ou par effet Joule en faisant circuler un courant électrique dans la sonde thermorésistive. Avant de présenter les résultats obtenus, nous décrivons d'abord la sonde thermorésistive utilisée sur laquelle est fixé le microcristal, ensuite nous présentons le processus de fixation d'une microparticule au bout de la sonde thermique. Le procédé de mesure de la température est identique à celui de la mesure faite sur un échantillon massif.

V.1 Description de la sonde thermorésistive utilisée

Les sondes thermorésistive utilisées pour la mesure de la température d'une particule fluorescente sont commercialisées par Veeco. Chacune des sondes utilisées est de type thermorésistif. Le constituant principal de la sonde est un fil de Wollaston de 75 μm de diamètre. Il est constitué d'un assemblage de deux cylindres coaxiaux. La partie centrale est un filament de platine rhodiée de 5 μm de diamètre et constitue l'élément thermorésistif de la sonde. Ce filament est enrobé d'une couche cylindrique en argent. La composition de l'alliage de platine rhodiée est de 90% de platine et 10% de rhodium (Pt90/Rh10). Le fil de Wollaston est recourbé pour faire apparaître une pointe de forme de V, puis est dénudé électrochimiquement sur une longueur de 200 μm laissant le platine rhodié à l'air libre (Figure V.1).

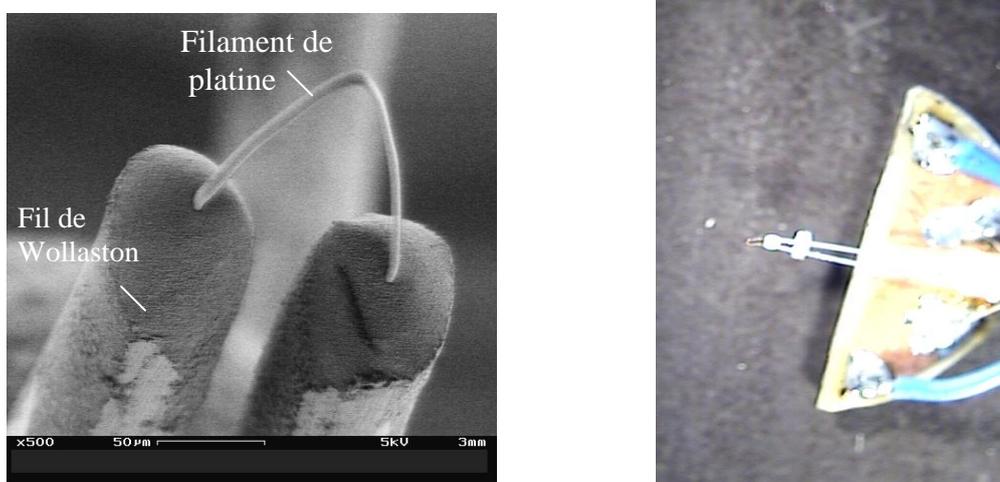


Figure V.1 : Sonde thermorésistive montrant le filament de Pt/Rh (a) et une vue d'ensemble (b)

Les deux extrémités du fil Wollaston sont alors fixées parallèlement l'une à l'autre afin de réaliser le bras de levier de la sonde. La position de ces fils est maintenue par l'application de trois points de résine électriquement isolant. L'un de ces points permet la fixation d'un miroir nécessaire au positionnement de la sonde, alors que l'autre permet de fixer la sonde sur un support en forme de demi-disque. Ce support aide à faciliter la manipulation de la sonde ainsi que son raccordement électrique (Figure V.2).



Figure V.2 : Image de la sonde montrant le filament, le fil Wollaston et le miroir [1]

Cet ensemble constitue un micro levier dont la constante de raideur est de 5 à 6 N.m⁻¹ et ayant une fréquence de résonance de l'ordre 10 KHz [2]. Le tableau (V.1) résume les données thermo physiques de la sonde [2, 3]

	Conductivité thermique (W/m/K)	Masse volumique (kg/m ³)	Chaleur spécifique (kJ/kg/K)	Diffusivité thermique (m ² /s)	Résistivité électrique (Ohm.m)	Coefficient thermique de Résistivité (K ⁻¹)
	K _{20°C}	ρ	Cp	D	ρ _{e20°C}	α
Wollaston	429	10500	0,237	1,72.10 ⁻⁴	1,63.10 ⁻⁸	4,1.10 ⁻³
Platine rhodié	38	19900	0,15	1,27.10 ⁻⁵	19.10 ⁻⁸	1,66.10 ⁻³

Tableau V.1 : Caractéristiques thermophysiques de la sonde

Chaque sonde est réalisée manuellement par Veeco. Ainsi, les sondes qui nous ont été fournies n'ont pas tout à fait la même géométrie et de fait n'ont pas la même résistance

électrique. Nous serons amenés par la suite à reconsidérer les données thermo physiques de ces sondes.

V.2 Préparation des microparticules et fixation sur l'extrémité de la sonde

Les microparticules utilisées proviennent de fragments de cristaux $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%). A partir du cristal massif, on prélève un morceau de taille millimétrique que l'on écrase entre deux lames de verre jusqu'à ce que nous obtenons une poudre submicronique.

Nous disposons une partie de cette poudre sur une plaque après l'avoir fait dispersée. Préalablement à la fixation de la microparticule sur l'extrémité de la sonde, nous devons d'abord déposer une goutte de colle sur la pointe à l'aide d'un système de micro-manipulation en X, Y, Z monté sur l'embase d'un microscope optique. La colle thermoréticulable utilisée a l'avantage de rester visqueuse jusqu'à ce qu'elle soit exposée à un rayonnement UV. Cela évite les problèmes de séchage superficiel au cours des manipulations et donne assez de temps pour fixer la particule.

Après avoir déposé une goutte de colle à l'extrémité de la sonde, nous y déposons la particule adéquate en taille et forme. La figure V.3 schématise les deux étapes nécessaires à la fixation de la particule fluorescente à l'extrémité de la pointe thermique.

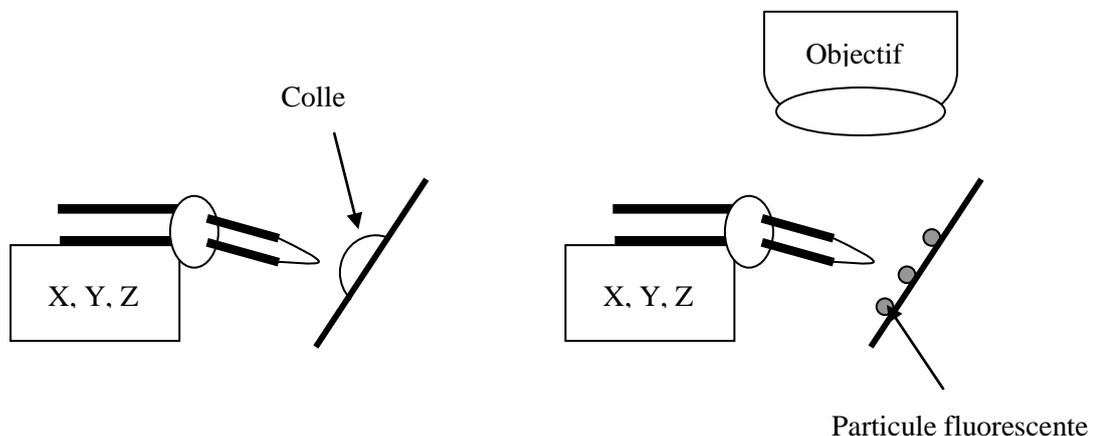


Figure V.3 : Schématisation des étapes de collage de la particule à la pointe de la sonde

Une fois que la particule est fixée, nous consolidons l'ensemble (pointe-colle-particule) par un rayonnement UV. Nous avons préparé quatre pointes fluorescentes (Figure V.4) ayant les caractéristiques décrites sur le tableau V.2 :

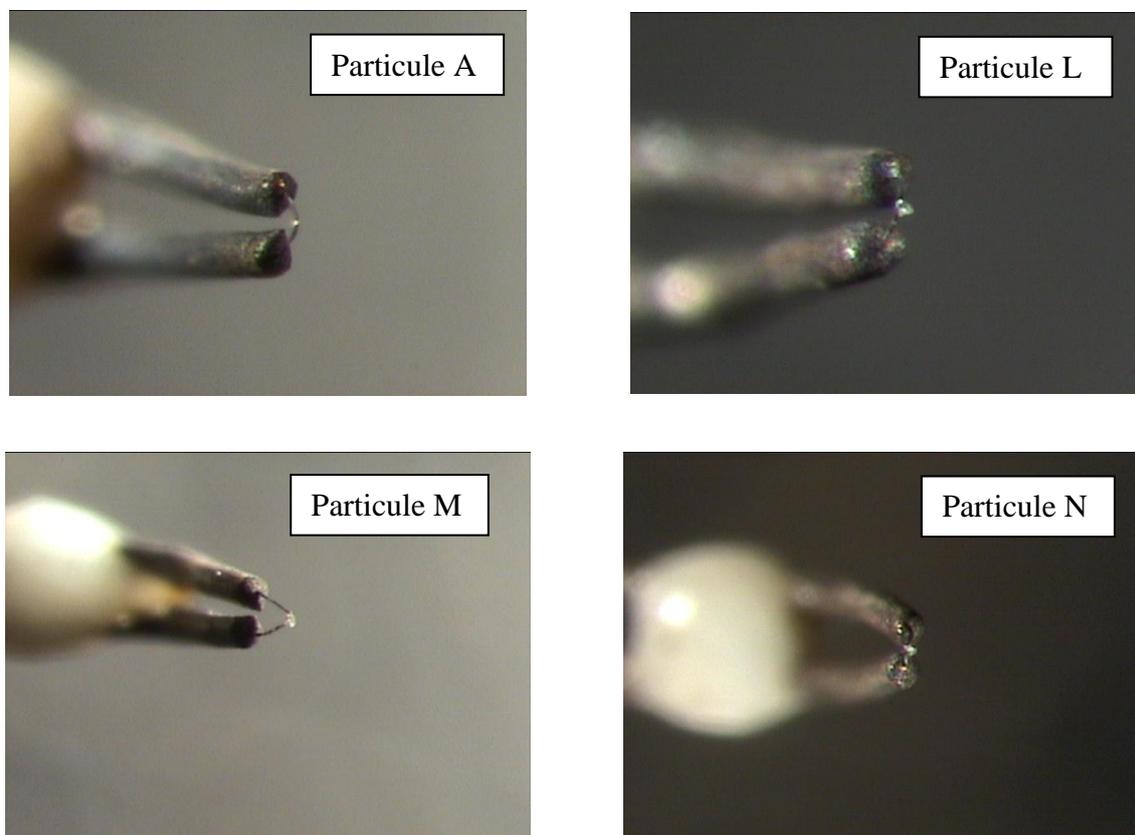


Figure V.4 : Images des sondes préparées avec des particules collées sur la pointe de chaque sonde

<i>sonde</i>	<i>Taille de la particule (μm)</i>	<i>Position de la particule sur la pointe</i>	<i>Résistance (Ω)</i>
A ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$)	5	coté latéral du filament	2.497
L (Er^{3+})	15	à l'extrémité	2.507
N ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$)	15	à l'extrémité	2.451
M ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$)	25	à l'extrémité	2.483

Tableau V.2 : Caractéristiques des sondes utilisées

IV.3 Dispositif expérimental d'enregistrement des spectres d'émission de la particule fluorescente

Nous avons utilisé quasiment le même montage spectroscopique d'enregistrement de l'émission verte que celui utilisé avec la chaufferette ainsi que celui utilisé en double excitation sauf que le cristal massif est remplacé par la sonde portant la particule fluorescente. L'excitation de l'émission verte est toujours réalisée avec le laser à colorant à la longueur d'onde 652 nm. La sonde thermorésistive est placée sur une tourelle à quatre degrés de liberté (X, Y, Z et pivotement θ°). Des réglages fins portant sur la position du microcristal et sur la longueur d'onde d'excitation sont également effectués, le système de détection étant resté inchangé. La figure V.5 schématise ce montage avec le circuit d'alimentation de la sonde et la figure V.6 donne la photo de ce montage

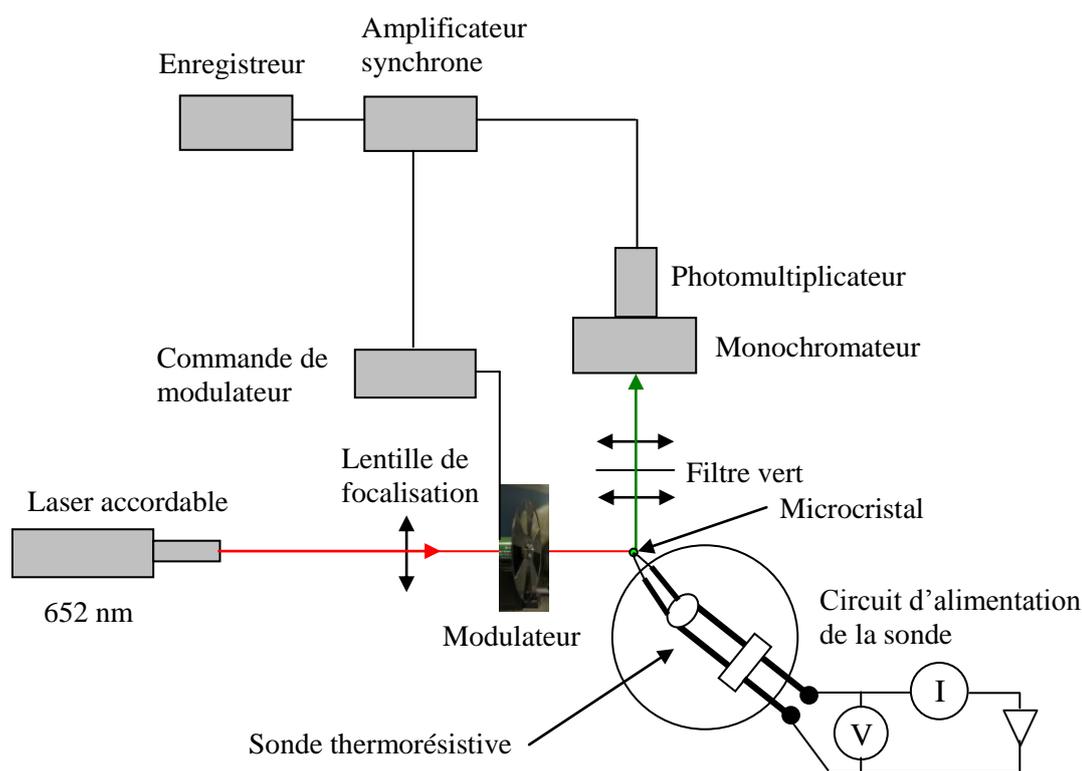


Figure V.5 : Schéma du dispositif expérimental d'enregistrement des spectres d'émission de la particule avec le circuit d'alimentation

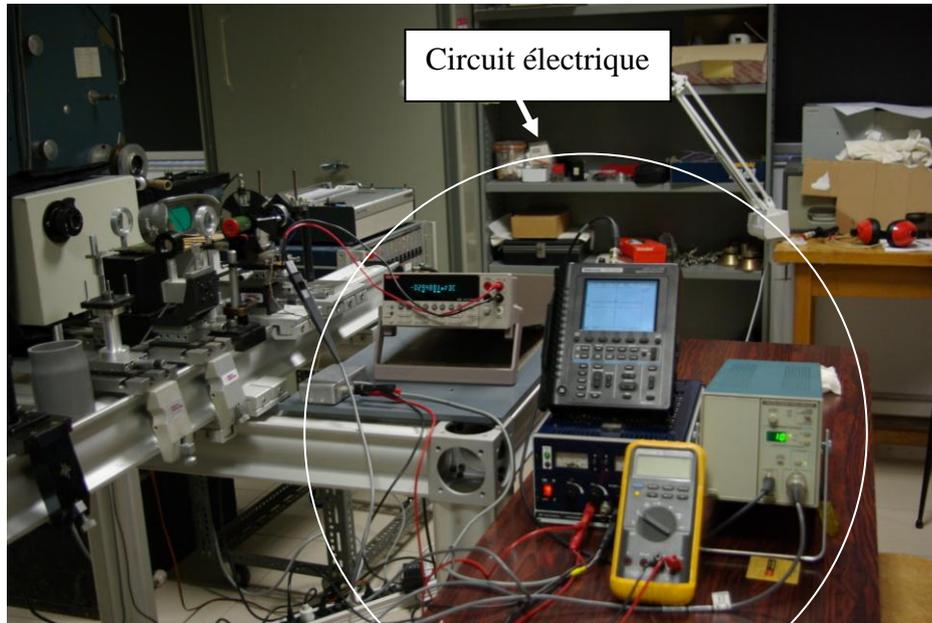


Figure V.6 : *Photo du dispositif d'alimentation de la sonde*

V.4 Puissance seuil d'excitation ne provoquant pas d'échauffement de la microparticule

a) Comportement spectroscopique de la microparticule

Identiquement au cas du cristal massif, nous avons enregistré des spectres de fluorescence verte des puissances d'excitation allant de 1 mW jusqu'à 80 mW. Nous avons trouvé une homothétie des spectres de fluorescence verte de la particule de taille micrométrique avec ceux du cristal massif (Figure V.7) traduisant le même comportement spectroscopique et de là utilisé des particules de taille micrométrique dans le processus de mesure de la température par la technique RIF.

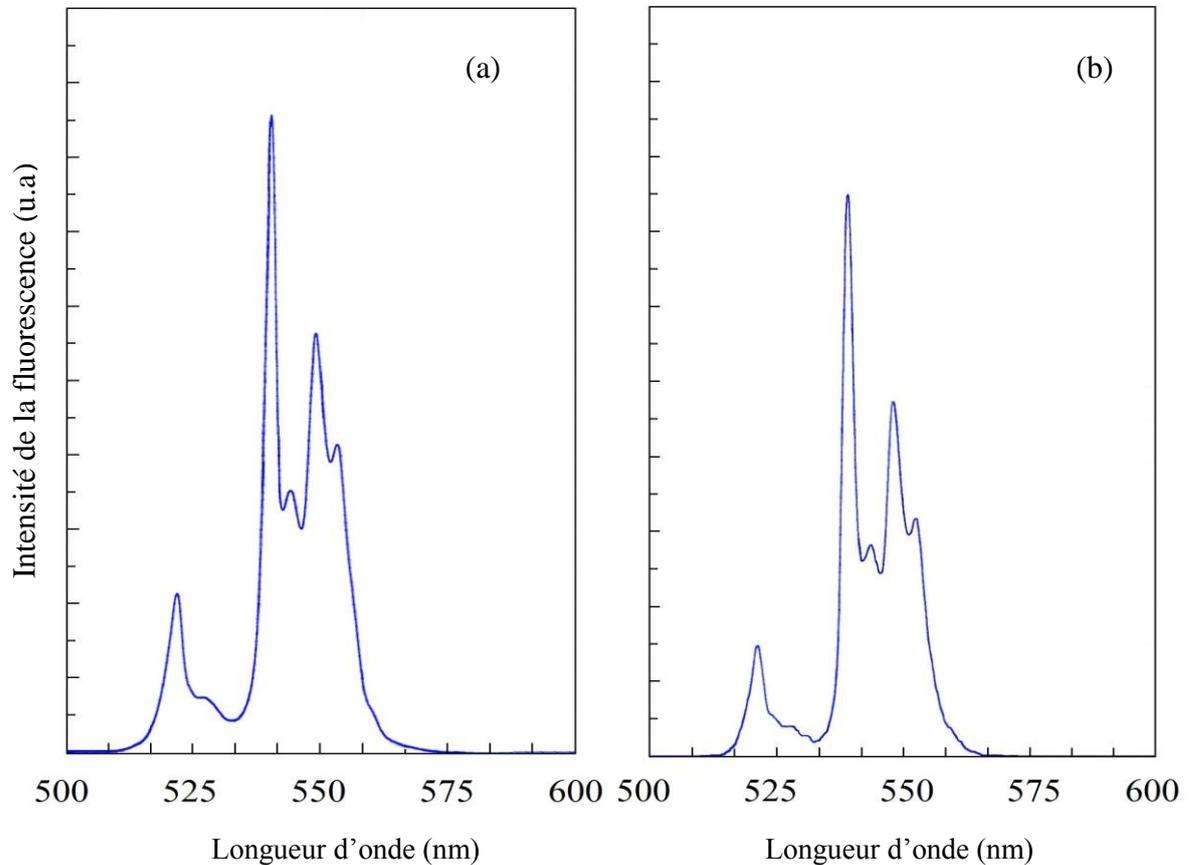


Figure V.7 : Comparaison entre le signal de photoluminescence émis par le cristal massif (a) et celui du microcristal ($P = 4,5 \text{ mW}$) (b)

b) Puissance du seuil d'excitation

Au même titre que pour le cas du cristal massif, il est important de trouver la puissance à partir de laquelle il y a échauffement. Il est évident que cette puissance sera inférieure à celle trouvée dans le cas du cristal massif (100 mW). Pour les spectres de fluorescence enregistrés dans le domaine 1-80 mW (Figure V.8), nous avons suivi l'évolution

des rapports d'intensités $\frac{I_{549}}{I_{522}}$ et $\frac{I_{540}}{I_{522}}$ (tableau V.3).

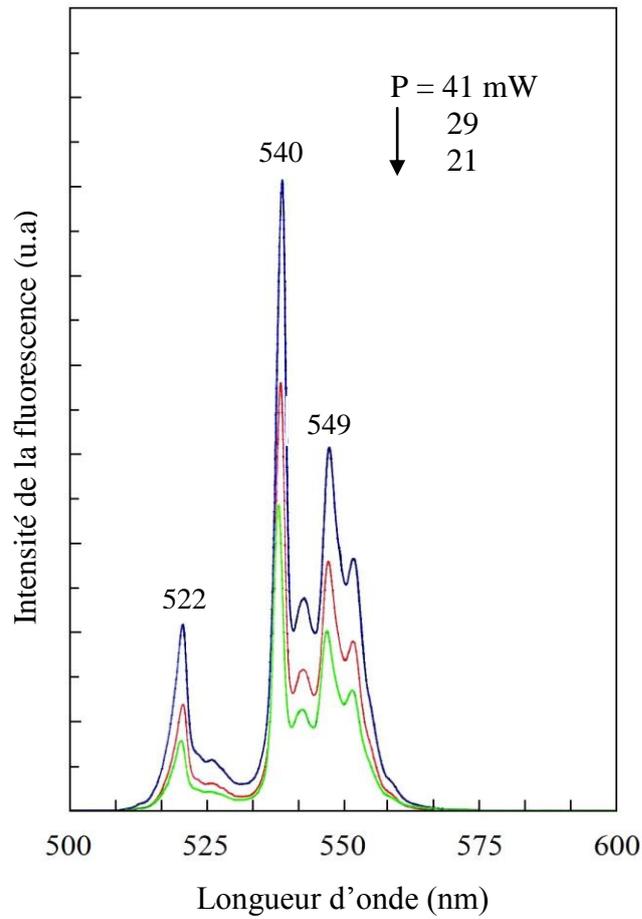


Figure V.8 : Spectre d'émission du microcristal excité aux puissances (21, 29 et 41 mW) et à une longueur d'onde de 652 nm

Puissance incidente (mW)	$\frac{I_{549}}{I_{522}}$	$\frac{I_{540}}{I_{522}}$
4,5	3,36	5,56
8,0	3,21	5,29
12,5	2,91	4,86
21,5	2,51	4,30
28,0	2,26	3,92
40,0	1,88	3,27

Tableau V.3 : Evolution des rapports des intensités de fluorescence avec la puissance d'excitation

Les rapports d'intensités calculés pour des puissances jusqu'à 4,5 mW sont quasiment constants alors que pour des puissances supérieures, nous notons une variation nette de ces rapports traduisant l'échauffement de la microparticule lors de l'excitation laser à ces puissances.

Ainsi, nous pouvons conclure que pour des puissances jusqu'à 4,5 mW, il n'y a pas un échauffement de la particule. Cette puissance a été alors choisie pour tout le reste des mesures effectuées sur les microparticules faisant l'objet de la présente étude.

V.5 Etude de la variation de la température de la microparticule en fonction de la puissance excitatrice (microparticule A)

L'exploitation des spectres de fluorescence verte en fonction de la puissance excitatrice à $\lambda = 652$ nm par la technique RIF nous a permis de suivre l'évolution de la température d'échauffement de la microparticule A. Le tableau V.4 résume l'ensemble des températures T , T' , ΔT et $\Delta T'$ pour des puissances excitatrices de 8 à 40 mW. Il y a un bon accord entre les températures T et T' jusqu'à une puissance de 28 mW où la température d'échauffement de la microparticule est de 36.5 °C. A la puissance de 40 mW l'écart entre T et T' est de 5.6 °C avec une température moyenne d'échauffement de la microparticule de 58 °C.

Puissance incidente (mW)	T (K)	T' (K)	ΔT (°C)	$\Delta T'$ (°C)
4,5	294,0	294,0	0,0	0,0
8,0	297,6	298,7	3,6	4,7
12,5	306,0	307,3	12,0	13,3
21,5	319,5	320,8	25,5	26,8
28,0	329,4	331,6	35,4	37,6
40,0	349,4	355,0	55,4	61,0

Tableau V.4 : *Températures d'échauffement de la particule A*

La figure V.9 illustre la comparaison entre les températures d'échauffement ΔT et $\Delta T'$.

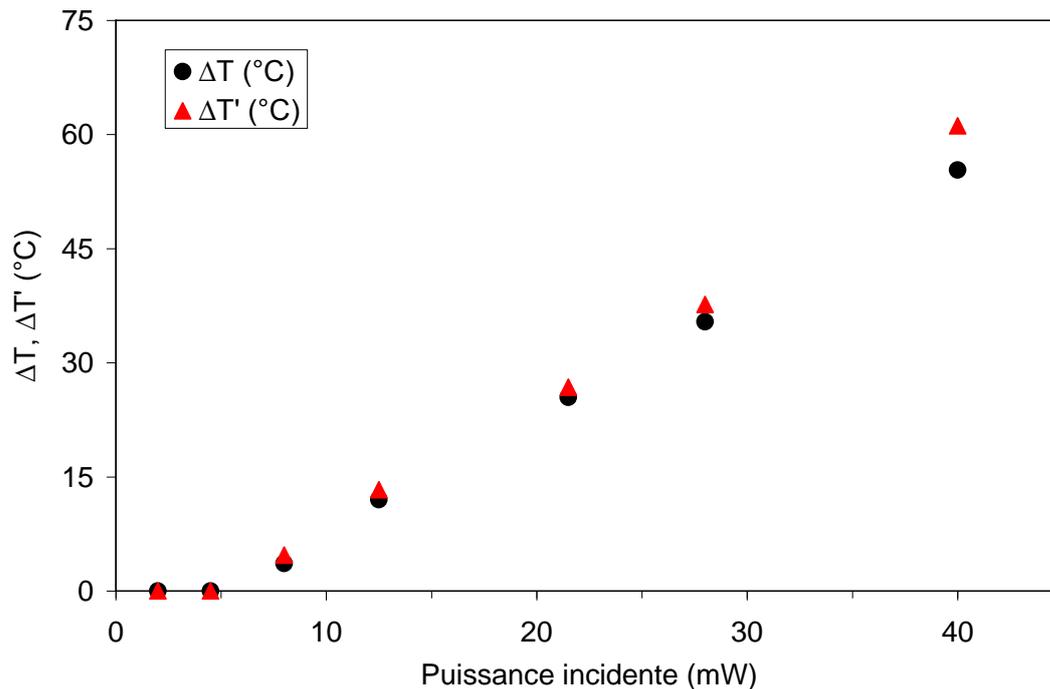


Figure V.9 : *Variation de la température d'échauffement du microcristal en fonction de la puissance incidente*

V.6 Influence de la taille des microparticules sur la température d'échauffement

Nous avons voulu voir si la température calculée par la technique RIF dépend de la taille de la particule étudiée.

La courbe V.10 montre la variation des températures d'échauffement ΔT et $\Delta T'$ en fonction de la puissance excitatrice du laser à 652 nm pour les trois particules A, L et N de tailles respectives (5, 15, 15 μm). Nous constatons d'abord qu'il y a le même comportement d'échauffement aussi bien pour ΔT que pour $\Delta T'$ et que ces températures sont quasiment les mêmes pour les trois particules jusqu'à la puissance 28 mW. Dans le cas de la particule A (particule la plus petite), et pour une puissance de 40 mW l'échauffement est légèrement plus fort que celui des particules L et N.

Ceci nous permet de conclure que la taille des particules n'a pas d'incidence significative sur la température d'échauffement jusqu'à 40 °C.

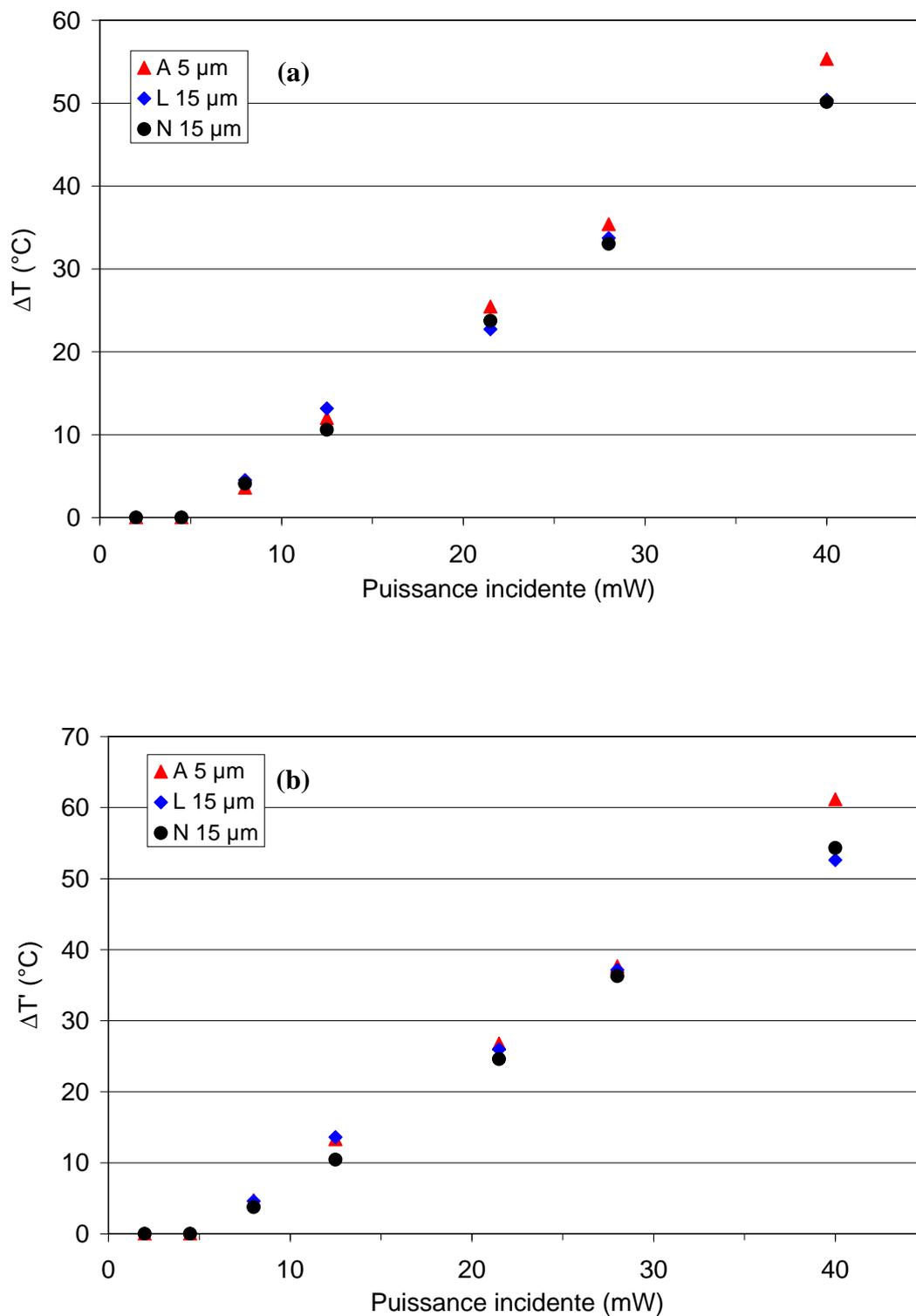
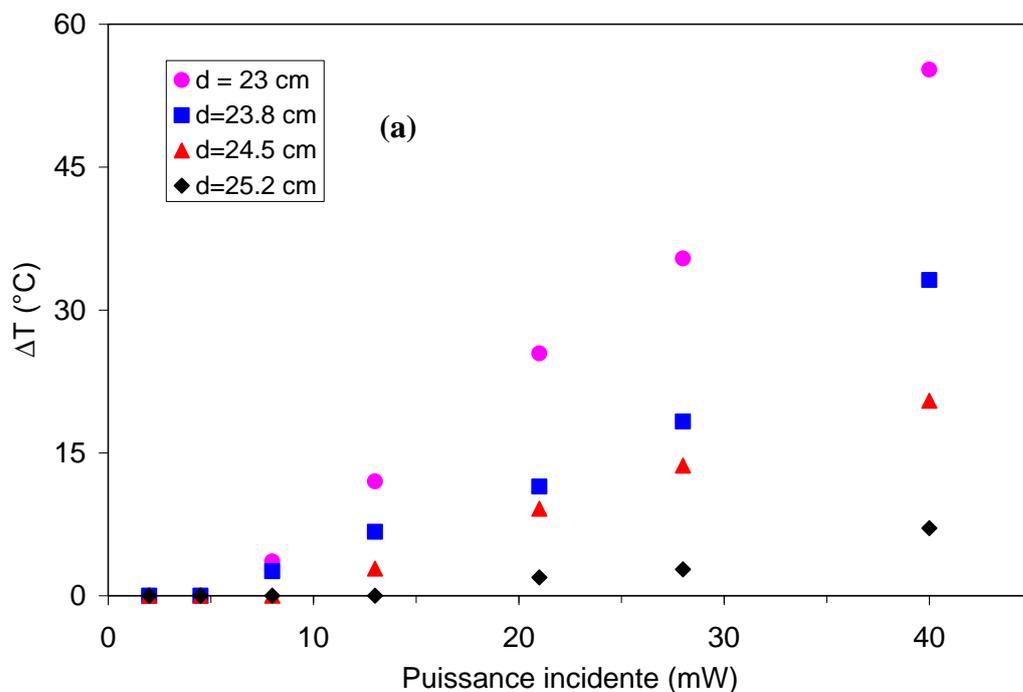


Figure V.10 : Variation de la température d'échauffement en fonction de la taille des particules (a) ΔT , (b) $\Delta T'$

V.7 Influence de la défocalisation du faisceau laser excitateur sur la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente

Afin de focaliser le faisceau laser sur la microparticule, nous utilisons une lentille convergente de focale 23 cm (cf Figure V.5). Nous avons voulu explorer l'effet de la défocalisation sur la mesure de la température d'échauffement de la microparticule. Pour faire cette étude nous avons excité la microparticule A avec les mêmes puissances que celles utilisées précédemment.

La figure (V.11) donne les températures d'échauffement ΔT et $\Delta T'$ en fonction de la puissance du faisceau laser excitateur et ceci pour des distances lentille-microparticule $d = 23.0 \text{ cm} - 23.8 \text{ cm} - 24.5 \text{ cm} - 25.2 \text{ cm}$. Il y a lieu de constater que plus la puissance est forte plus l'effet de la défocalisation est important aussi bien pour ΔT que pour $\Delta T'$.



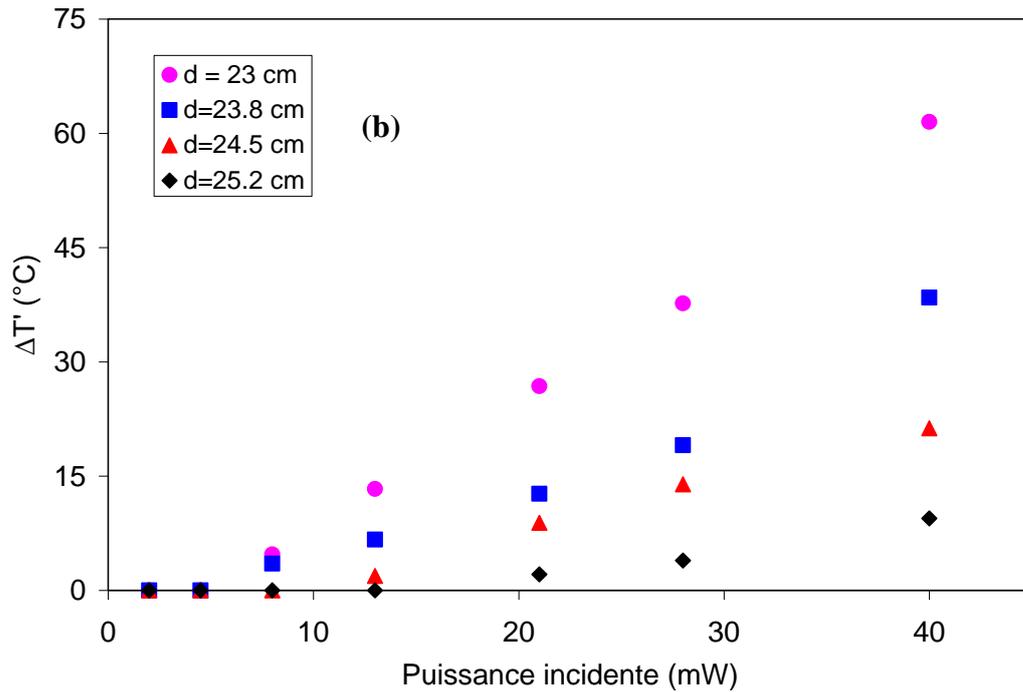


Figure V.11 : Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance par variation de la défocalisation (a) cas de ΔT , (b) cas de $\Delta T'$

V.8. Effet de la longueur d'excitation laser sur la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance incidente

Etant donné qu'il est aisé de travailler avec une diode laser plutôt que le laser à colorant à très faible puissance, nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur le signal de la photoluminescence et ainsi sur la mesure de la température d'échauffement de la microparticule.

Notre laser à colorant étant accordable dans le domaine de longueur d'onde 630-660 nm, nous avons enregistré trois spectres d'émission verte sur la microparticule A avec comme longueurs d'onde d'excitation 652, 655 et 648 nm (Figure V.12).

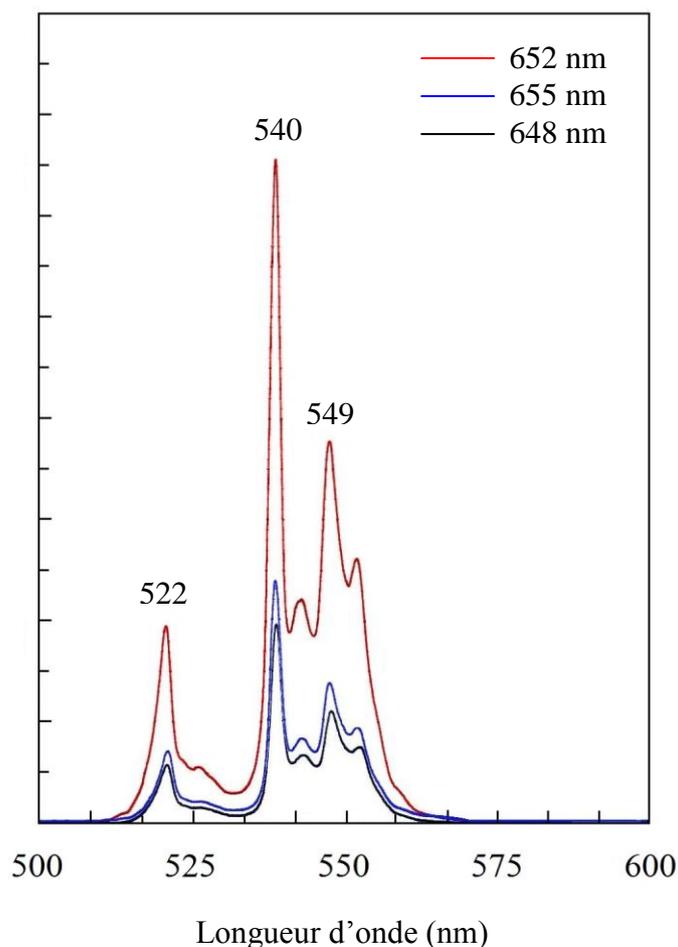


Figure V.12 : *Spectres d'émission du microcristal en fonction de la longueur d'onde (652, 655 et 648 nm) pour une puissance de 41 mW*

Le signal de photoluminescence enregistré sous excitation avec une longueur d'onde 652 nm est nettement plus important que celui enregistré sous $\lambda = 648$ nm ou $\lambda = 655$ nm correspondant à des pics d'absorption plus faibles que le fort pic d'absorption à 652 nm.

L'étude de la variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction de la puissance laser incidente (Figure V.13) montre que la particule est plus sensible thermiquement à l'excitation laser avec la longueur d'onde 652 nm qu'avec les deux autres longueurs d'ondes. On enregistre un échauffement de la particule A dès la puissance de 8 mW (4-5 °C) avec la longueur d'onde $\lambda = 652$ nm alors qu'il n'y a aucun échauffement avec cette même puissance pour les deux longueurs d'onde (Tableau V.5).

En effet, l'excitation avec $\lambda = 652$ nm donne lieu à la plus forte absorption (cf Spectre d'absorption II.7) générant ainsi un apport thermique plus important.

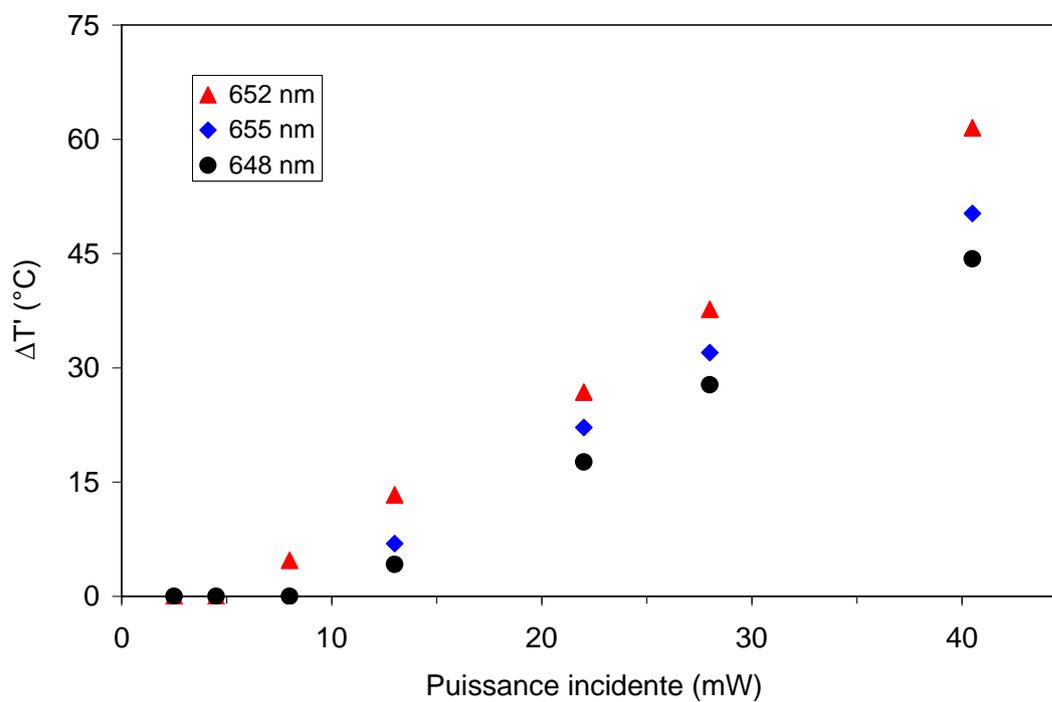
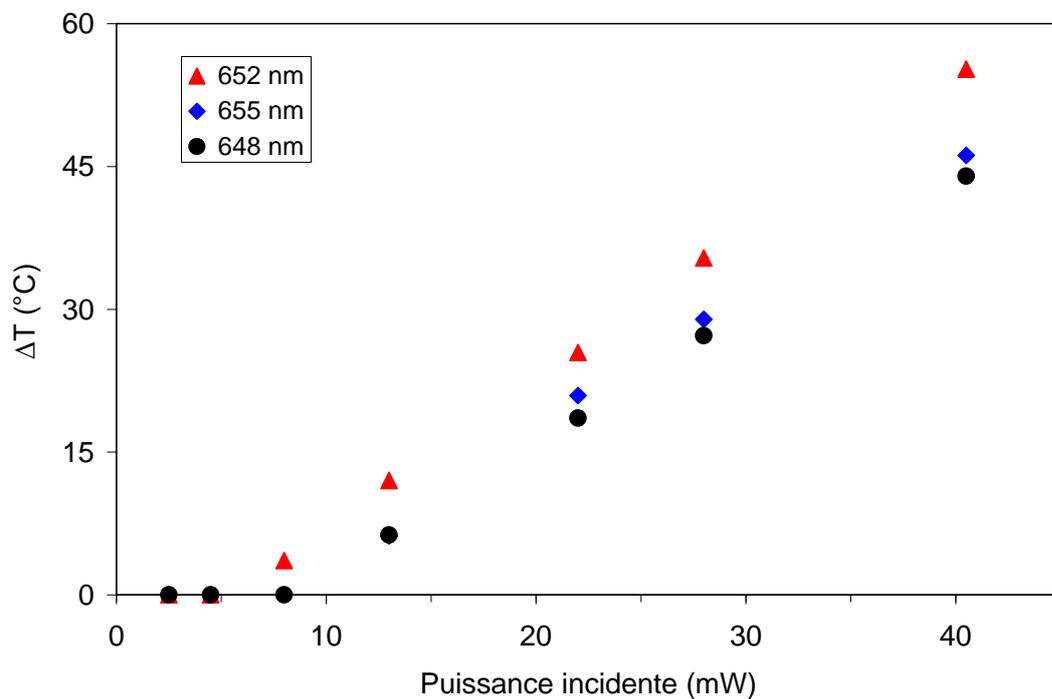


Figure V.13 : Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance par variation de la longueur d'onde du faisceau laser excitateur

Puissance incidente (mW)	ΔT (°C)			$\Delta T'$ (°C)		
	652 nm	655 nm	648 nm	652 nm	655 nm	648 nm
4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	3,6	0,0	0,0	4,7	0,0	0,0
13	12,0	6,2	6,3	13,3	6,9	4,2
22	25,4	20,9	18,5	26,8	22,1	17,6
28	35,4	28,9	27,2	37,6	32,0	27,0
40,5	55,2	46,2	43,9	61,5	50,3	44,3

Tableau V.5 : Variation de la température d'échauffement en fonction de la puissance selon la longueur d'onde du faisceau laser excitateur

V.9 Etude de variation de la température d'échauffement d'une microparticule fluorescente de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} portée par une sonde thermorésistive parcourue par un courant

Dans cette étude, nous voulons un étalonnage en température d'une sonde thermorésistive munie d'une microparticule fluorescente $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}$ (4%), Yb^{3+} (6%). Pour cela, nous évaluons la température de la sonde (et la particule) par deux procédés distincts. D'abord, nous procédons à mesurer la température de la particule par photoluminescence au moyen de la technique RIF, dans ce cas, la particule est soumise à une source d'excitation laser à très faible puissance tandis que la sonde est progressivement chauffée par effet Joule par passage d'un courant continu.

Le deuxième procédé de mesure de la température de la sonde repose sur le calcul de la résistance électrique de la sonde à partir des éléments constitutifs du circuit d'alimentation et des paramètres de la sonde thermique. La confrontation des résultats obtenus par les deux voies permettra une approche de l'étalonnage en température de cette sonde thermique.

V.9.1. Variation de la température d'échauffement en fonction du courant parcourant la sonde

a) Evolution du signal de photoluminescence en fonction du courant électrique

Nous utilisons le montage de la figure V.5 pour exciter la luminescence de la microparticule. Le signal de la luminescence est obtenu avec une puissance excitatrice de 4,5 mW et une longueur d'onde d'excitation laser fixée à 652 nm délivrée par le laser à colorant. Cette signature de photoluminescence évolue en fonction du courant électrique circulé dans le filament de la sonde thermorésistive portant la particule.

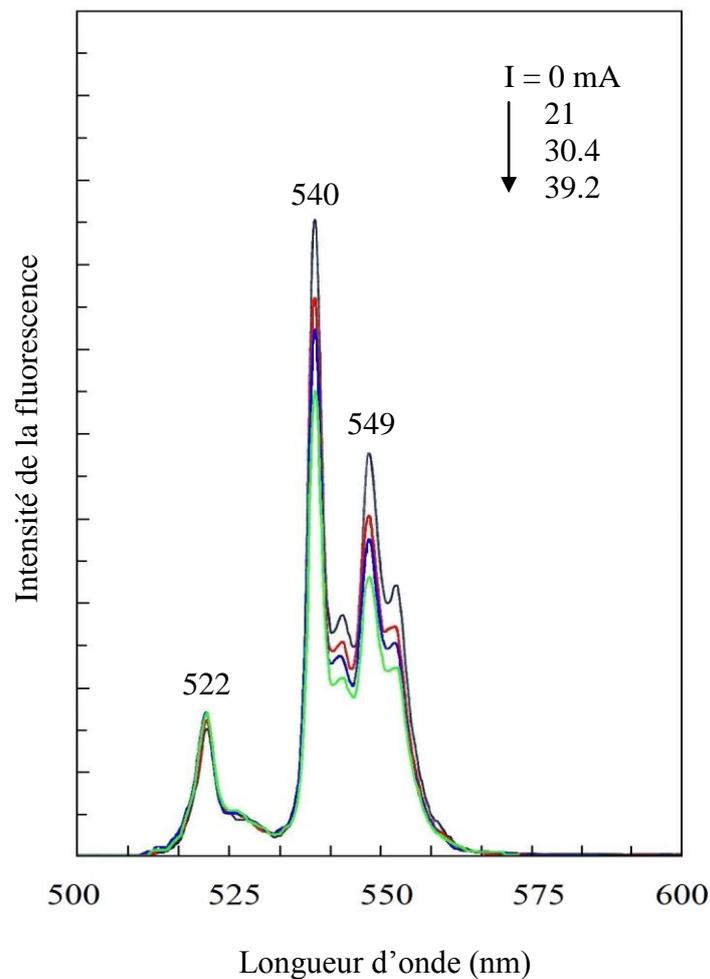


Figure V.14 : Evolution du spectre d'émission du microcristal en fonction du courant électrique. Le microcristal est excité à basse puissance (4.5 mW) et à une longueur d'onde de 652 nm.

La figure V.14 montre à titre d'exemple, cette évolution pour trois valeurs de l'intensité du courant comparées à celle sans passage de courant. La diminution des raies 540 et 549 nm et la légère augmentation de la raie 522 nm traduisent un échauffement de la particule provoqué par l'échauffement par effet Joule du filament.

b) variation de la température d'échauffement de la microparticule en fonction du courant parcourant la sonde: cas des particules L, M, N

Il est important de signaler que la position de la particule sur la pointe de la sonde thermorésistive influe sur la température d'échauffement.

Les sondes portant les particules L, M, N ont presque la même géométrie et le même positionnement de la pointe.

A partir des signaux de photoluminescence enregistrés pour chaque valeur de l'intensité alimentant la sonde et par utilisation de la technique RIF, nous avons mesuré les températures d'échauffement de ces particules en fonction de l'intensité du courant électrique. La figure V.15 donne l'évolution en température pour des valeurs de l'intensité de courant allant de 3 mA jusqu'à environ 40 mA. Dans le cas de ΔT (Figure V.16 (a)), nous notons une similitude des courbes représentant ces variations. La température d'échauffement atteint 92 °C pour une valeur de l'intensité de courant de 38 mA (Tableau V.6).

Les variations de $\Delta T'$ en fonction de l'intensité du courant ont le même comportement que dans le cas de ΔT jusqu'à 30 mA. La mesure de la température pour $I = 38$ mA donne des températures variant de 100 à 120 °C nettement plus grandes que pour ΔT ($\Delta T = 92$ °C).

I (mA)	ΔT (°C)			$\Delta T'$ (°C)		
	N (15 μ m)	L (15 μ m)	M (25 μ m)	N	L	M
3.6	0,5	0,4	1,6	0,8	0,3	1,1
12.8	11,9	9,4	9,1	12,8	11,5	11,8
20.8	27,6	27,6	26,0	29,1	27,8	29,8
30.0	55,5	55,6	53,0	59,5	61,3	60,8
38.4	91,9	93,8	82,8	109,6	121,5	103,3

Tableau V.6 : Comparaison des températures d'échauffement en fonction du courant pour les sondes N, L, M

Il est à noter qu'au-delà de 40 mA, le signal de photoluminescence devient faible et bruité ne donnant pas lieu à une mesure fiable de la température aussi bien pour ΔT que pour $\Delta T'$.

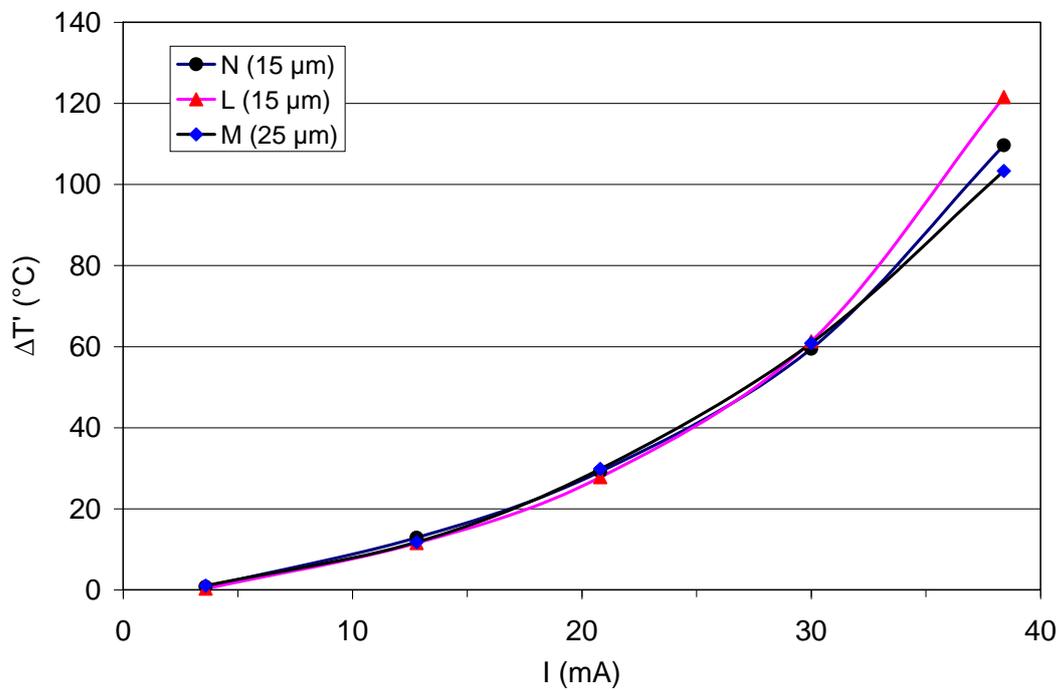
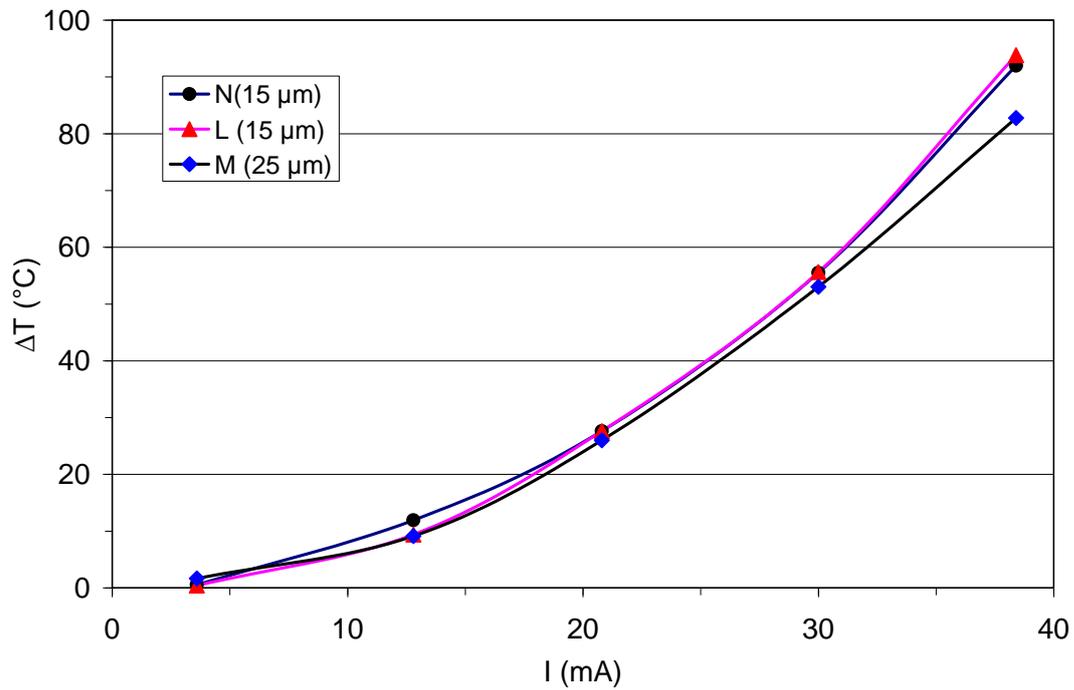


Figure V.15 : Comparaison des températures d'échauffement en fonction du courant pour les sondes N, L, M

C) Evolution de la température d'échauffement de la microparticule A en fonction de courant électrique

La particule A de taille réduite par rapport aux particules L, M, N donne un bon signal de photoluminescence. Cependant, elle n'est pas positionnée à l'extrémité du sommet de la pointe mais sur le coté latéral de la pointe **à une distance de 7.5 µm du sommet.**

La figure V.16 donne les variations des températures ΔT et $\Delta T'$ en fonction de l'intensité du courant parcourant la sonde munie de la particule A et la particule N que nous avons considérée comme particule représentant les deux autres particules L et M. la particule A s'échauffe moins que les autres particules. Il y a un écart progressivement important lorsque l'intensité du courant augmente (Tableau V.7).

I (mA)	ΔT (°C)		$\Delta T'$ (°C)	
	N (15µm)	A (5 µm)	N	A
3,2	0,5	3,0	0,7	1,5
12	11,9	6,03	12,8	5,2
21,2	27,6	9,3	29,1	11,3
30,4	55,5	18,2	59,5	20,2
38,4	91,95	31,6	109,6	33,0

Tableau V.7 : Evolution des températures d'échauffement des sondes N et A en fonction de l'intensité du courant électrique

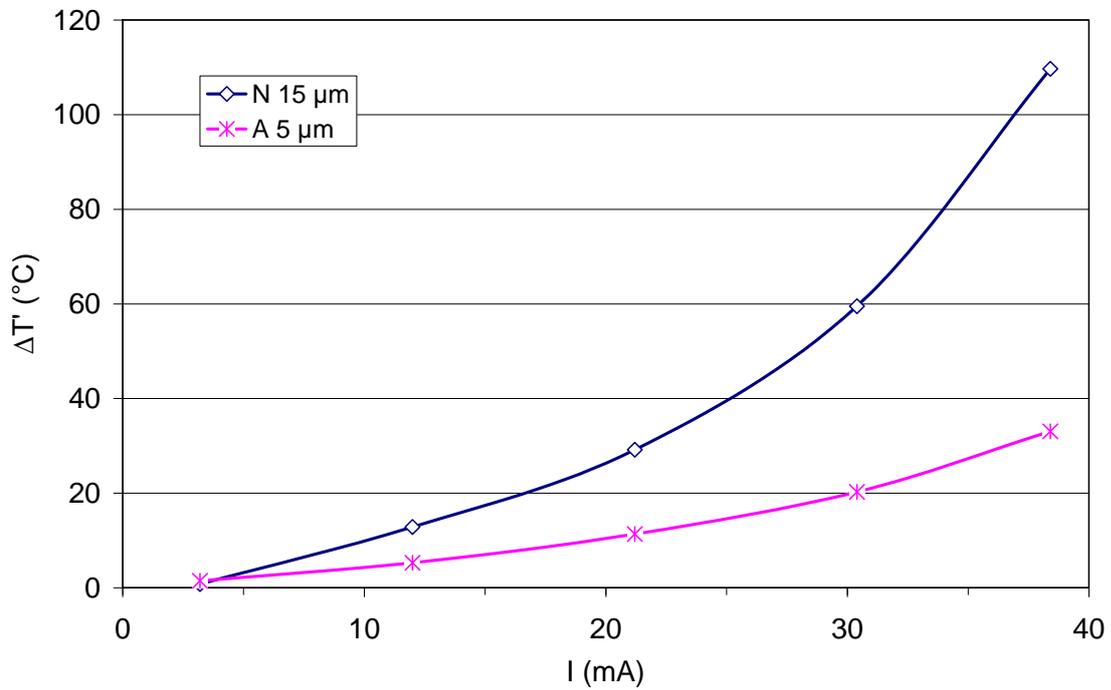
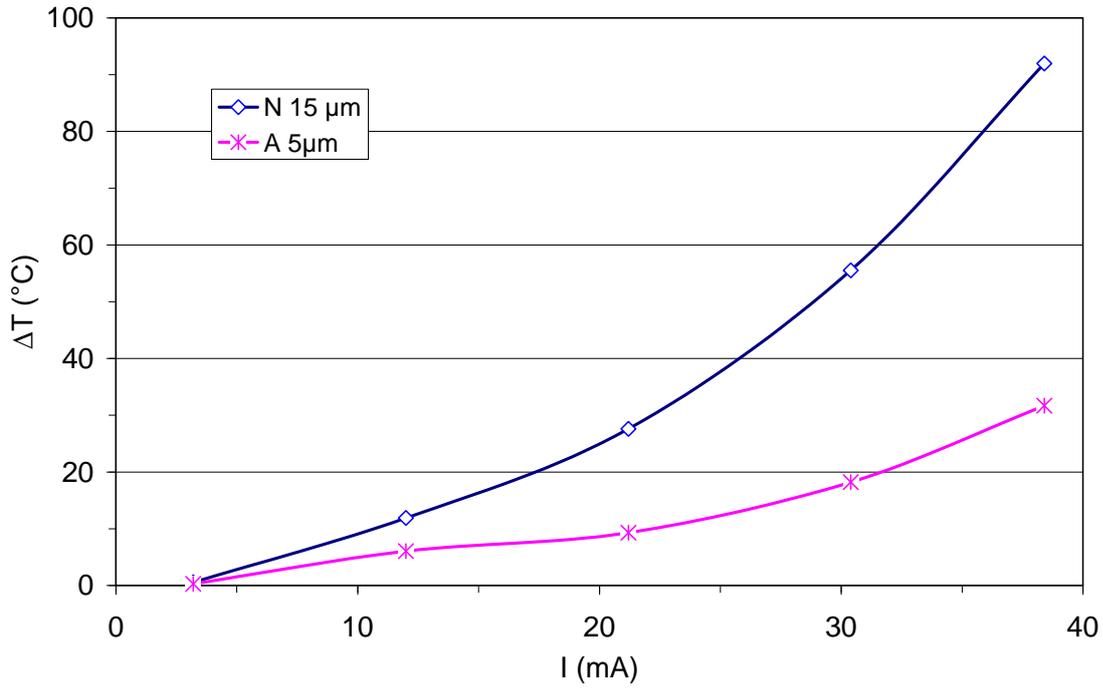


Figure V.16 : Evolution des températures d'échauffement avec l'intensité du courant pour les sondes N et A

V.9.2 Mesure de la température au niveau du filament thermorésistif de la sonde en fonction du courant et comparaison avec la température du microcristal dopé

La sonde est parcourue par un courant dont on fait varier progressivement l'intensité. Elle s'échauffe alors par effet Joule et sa température varie avec l'intensité du courant. La température mesurée à partir des éléments du circuit correspond à la température moyenne de du filament de Pt/Rh.

Pour cela, nous devons déterminer la résistance électrique de la sonde, puis nous utilisons la loi de sensibilité en température de la résistance électrique du filament Pt/Rh à la température T :

$$R = R_0 [1 + \alpha(T_{Pt/Rh} - T_0)] \quad (V.1)$$

Où :

- R_0 est la résistance électrique du filament à la température ambiante T_0 .
- α est le coefficient de sensibilité $\alpha = 0.00191 K^{-1}$.
- $T_{Pt/Rh}$ est la température du filament thermorésistif en Pt/Rh moyenné sur sa longueur.
- $T_{Pt/Rh} - T_0$ mesure la température d'échauffement du filament.

Les températures trouvées sont résumées dans le tableau V.8 :

I (mA)	12.3	21.8	30.6	36.7
$\Delta T_{Pt/Rh}$ (sonde)	2.2	12.9	37.9	63.6

Tableau V.8 : Variation de la température d'échauffement en fonction de l'intensité du courant

A partir de la température moyenne mesurée du filament Pt/Rh , et à partir du travail de modélisation développé par Philippe Grossel et Nathalie Trannoy [4-6], nous retrouvons la température au niveau de l'extrémité de la sonde (ΔT_{apex}). L'ensemble des résultats comparés avec ceux obtenus par photoluminescence sont résumés dans le tableau V.9.

I_{sonde}	1 ($\Delta T + \Delta T'$)/2	2 $\Delta T_{Pt/Rh}$ (sonde)	3 ΔT_{apex} à l'extrémité de la sonde
mA	°C	°C	°C
12.3	10.4	2.2	11.8
21,8	27.9	12.9	38.4
30,6	56.9	37.9	79.5
36.7	79	63.6	120.0

Tableau V.9 : Comparaison des élévations de température du microcristal mesurées par la photoluminescence (1), de la sonde (2), à l'extrémité de la sonde obtenues par modélisation (3)

La sonde utilisée pour établir cette comparaison est la sonde M portant la particule la plus grande ayant la taille de 25 μm .

Par comparaison des températures du microcristal obtenues par photoluminescence et de celles à l'extrémité de la sonde, on peut constater des températures nettement supérieures à celles du microcristal pour les trois dernières valeurs de courant ($I = 21.2 \text{ mA}$, $I = 30.4 \text{ mA}$, $I = 38.4 \text{ mA}$). Or, compte tenu de la taille de la particule (25 μm), on peut supposer que celle-ci ne soit pas à la température de l'extrémité de la sonde mais à une température plus faible. En considérant la température à une distance de 7,5 μm de la surface du filament, nous obtenons une évolution semblable à celle du microcristal (Figure V.17) avec des valeurs assez proches (Tableau V.10).

I_{sonde}	1 ($\Delta T + \Delta T'$)/2	2 ΔT à 7.5 μm de l'extrémité de la sonde
mA	°C	°C
12.3	10.4	7.5
21,8	27.9	24.4
30,6	56.9	50.5
36.7	79	76

Tableau V.10 : Comparaison des élévations de température du microcristal en fonction de l'intensité du courant injecté dans la sonde par photoluminescence (1) et à une distance de 7,5 μm de l'extrémité de la sonde obtenues par modélisation (2)

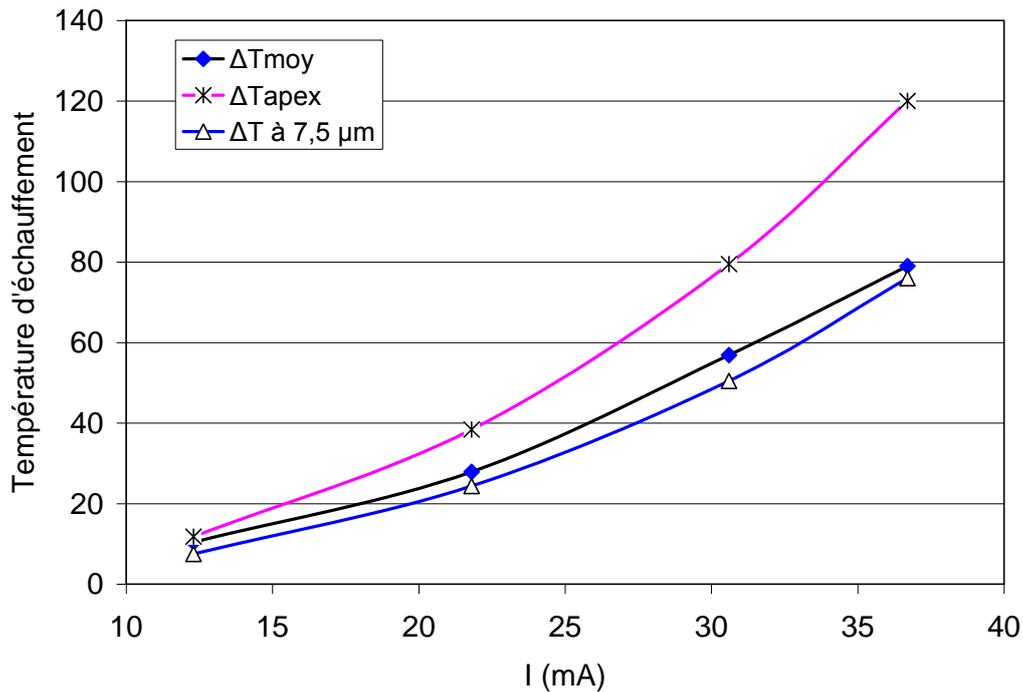


Figure V.17 : Comparaison des températures du microcristal issues du tableau V.9 et V.10

Par comparaison des résultats avec ceux obtenus par modélisation et à partir des caractéristiques de la sonde thermique, nous avons montré que la température du microcristal est non seulement proche de la température locale située à proximité de l'extrémité de la sonde mais également suit la même évolution. Ceci montre qu'il sera possible d'étalonner une sonde thermique à partir de la photoluminescence.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons mesuré les températures d'échauffement des microcristaux de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ dopés Er^{3+} ou codopés Er^{3+}/Yb^{3+} pour différents échauffements. Les microparticules sont fixées sur le filament d'une sonde thermorésistive de Wollaston. L'échauffement des microparticules se fait par une excitation laser rouge de longueur d'onde 652 nm ou par effet Joule en faisant circuler un courant électrique dans la sonde thermique. Pour les deux échauffements l'évaluation de la température des microcristaux fluorescents a été faite à partir de l'émission verte des ions Er^{3+} .

Cette étude a montré que la taille du microcristal fluorescent n'a pas d'influence significative sur la température d'échauffement. Pour les microparticules étudiées (de 5 à 25

μm), nous avons mesuré une température d'échauffement de $58\text{ }^\circ\text{C}$ pour une puissance laser rouge de 40 mW .

Concernant l'échauffement des microparticules fluorescentes par effet Joule, l'étude a montré l'importance de la position du microcristal sur le filament du platine rhodié de la sonde thermique. Par la technique RIF nous avons mesuré une température d'échauffement de $92\text{ }^\circ\text{C}$ pour des microparticules placées aux extrémités des sondes thermorésistives pour une intensité de courant de 38 mA parcourant la sonde. Par contre, nous avons enregistré un échauffement plus faible pour un microcristal placé sur le côté latéral du filament où la température a atteint $32\text{ }^\circ\text{C}$ pour la même intensité de courant.

Dans le deuxième volet de ce chapitre, nous avons proposé un étalonnage en température de la sonde thermorésistive munie de la microparticule fluorescente placée à l'extrémité de la pointe thermique. Nous avons évalué la température de la sonde à partir des éléments constitutifs du circuit d'alimentation et des paramètres de la sonde thermique et, celle obtenue à partir des variations d'intensité de la photoluminescence du microcristal. Par comparaison des résultats avec ceux obtenus par modélisation et à partir des caractéristiques de la sonde thermique, nous avons montré que la température du microcristal est non seulement proche de la température locale située à proximité de l'extrémité de la sonde mais également suit la même évolution. Ceci montre qu'il sera possible de calibrer une sonde thermique à partir de la photoluminescence.

Références

- [1] H.M. Pollock and A. Hammiche, *Micro-thermal analysis: techniques and applications*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** (2001) R23–R53
- [2] *Specification Scanning Thermal microscope Option*, User's Manual addendum, Topometrix Corporation (1997)
- [3] S. Gomès, *Contribution théorique et expérimentale à la microscopie thermique à sonde locale: calibration d'une pointe thermorésistive, analyse des divers couplages thermiques*, Thèse de doctorat, université de Reims (1999)
- [4] O. Raphaël, Ph. Grossel, N. Trannoy, Th. Duvaut, F. Depasse, *Caractérisation des propriétés thermo-physiques d'une microsonde thermorésistive en microscopie thermique à sonde locale*, Actes de Congrès SFT 2007, (2007) 787-792
- [5] O. Raphaël, N. Trannoy, Th. Duvaut, F. Depasse, Ph. Grossel, *Microscopie thermique à sonde locale en mode alternatif : Mise en évidence d'un phénomène d'interférences d'ondes de diffusion thermique*, SFT 2006, Elsevier, **14** (2006) 689-694
- [6] N. Trannoy, Ph. Grossel, *Thermal multilayer with recursive method*, Proc. du Congrès Eurotherm 'Advanced Concepts and Techniques in Thermal Modelling', Elsevier (Mons, 1997).

Chapitre VI

CHAPITRE VI : Mesure de la température par SThM couplée au montage de la photoluminescence

Introduction

VI.1 Description du microscope thermique à sonde locale SThM

VI.2 Modes de fonctionnement du microscope

VI.3 Sonde thermorésistive

VI.4 Description du dispositif expérimental et obtention de la cartographie de températures d'un microsysteme

VI.5 cartographie de températures et analyse des résultats

Conclusion

Références

Introduction

L'imagerie thermique est devenue une science qui utilise une variété de techniques. Beaucoup de recherches ont été effectuées dans des laboratoires académiques principalement et industriels [1-5]. Ces techniques ont pour but majeur la mesure locale de la température et de sonder toute variation de celle-ci. Les techniques utilisées sont dans la plupart des cas des phénomènes optiques ou électriques.

Etant donné que la fluorescence, comme phénomène optique particulier, est fortement dépendante de la température, elle peut être exploitée pour visualiser tout changement de température d'un matériau fluorescent. C'est dans ce cadre que nous avons entrepris une recherche sur la mesure de température par photoluminescence en couplant un microscope thermique SThM (Scanning Thermal Microscope) avec le dispositif de photoluminescence décrit dans les précédents chapitres.

VI.1 Description du microscope thermique à sonde locale SThM

Le principe de fonctionnement du microscope thermique à sonde locale (SThM) est basé sur celui d'un microscope à force atomique AFM (Atomique Force Microscope) muni d'une pointe thermique « thermorésistive » que nous avons utilisée sur notre dispositif de photoluminescence décrit au chapitre V.

Le microscope AFM est un instrument basé sur la mesure de la force d'interaction intervenant entre une sonde de dimensions micro ou nanométrique et une surface. Le microscope thermique à sonde locale employé est le microscope Explorer commercialisé par la compagnie TopoMetrix Corporation. Nous présentons une image de ce microscope sur la figure VI.1. Il a été utilisé en tant microscope thermique à sonde locale.

La commande de la pointe thermique est gérée par une unité de contrôle thermique (TCU : Thermal Control Unit) indépendante du microscope SThM. Ce dernier comporte :

- Une partie mécanique comprenant la tête de balayage, son socle et la sonde composée du microlevier et la pointe.
- Une unité de contrôle électronique.
- Un micro-ordinateur permettant le contrôle des paramètres de balayage, l'acquisition, la sauvegarde et le traitement de toutes les données.

La partie haute du microscope désignée par l'appellation « 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 VI.2 donne une illustration présentant les éléments internes à la tête du microscope.



Figure VI.1 : *Image de microscope Explorer de TopoMetric*

En microscopie à sonde locale, le contrôle des déplacements de la pointe sur de très faibles distances (de l'ordre du micromètre) est assuré par un ensemble de céramiques piézo-électriques.

La tête du microscope est équipée d'un scanner tripode comportant trois pièces de céramiques piézo-électriques découplées physiquement et électriquement les unes des autres. Pour pouvoir effectuer le balayage d'une surface par la pointe dans les directions horizontales X, Y et le déplacement vertical de celle-ci il y a lieu d'appliquer une tension à la céramique piézo-électrique appropriée. 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 piézo-électriques 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.

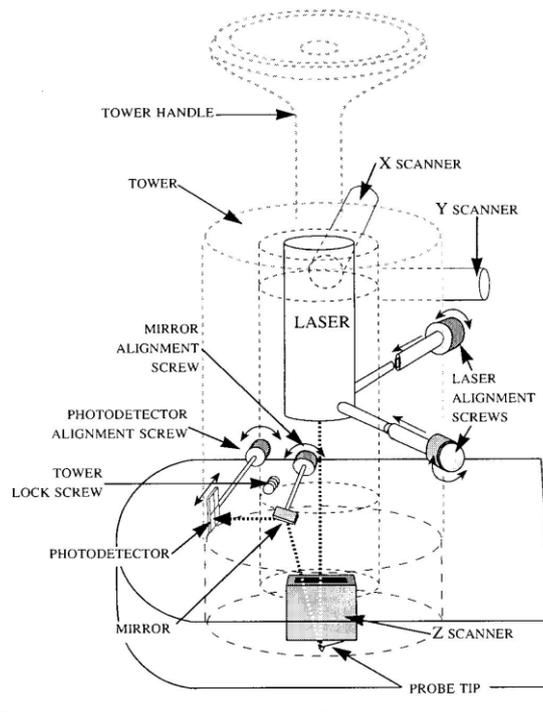


Figure VI.2 : Illustration présentant les éléments internes à la tête du microscope [6]

Il est bien connu, dans le cas de nombreux microscopes AFM commerciaux, que les mouvements verticaux de la sonde sont détectés optiquement. Le dispositif de détection est constitué :

- d'une diode laser émettant un faisceau rouge de longueur d'onde 670 nm à la puissance de 3 mW.
- d'un miroir
- d'un photodétecteur à quatre quadrants.

Le faisceau laser est focalisé sur la partie supérieure du microlevier puis réfléchi par le miroir sur le photodétecteur. Les variations d'intensités reçues par le photodétecteur traduisent les déplacements en Z du microlevier qui peuvent être mesurés après étalonnage de la réponse du système de détection en fonction de la déflexion du microlevier. La figure IV.3 schématise ce processus. La visualisation de la pointe est assurée par une caméra CCD disposée au niveau de la tête du microscope par l'intermédiaire d'un écran de contrôle. Cette caméra vidéo a une résolution de 10 μm offrant un champ de vision $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$, un tel dispositif vidéo nous permet de faire rapprocher la pointe de la sonde thermorésistive vers la surface du

microsystème sans risquer d'endommager aussi bien la pointe que la surface et aussi la focalisation du faisceau laser sur le bras de levier.

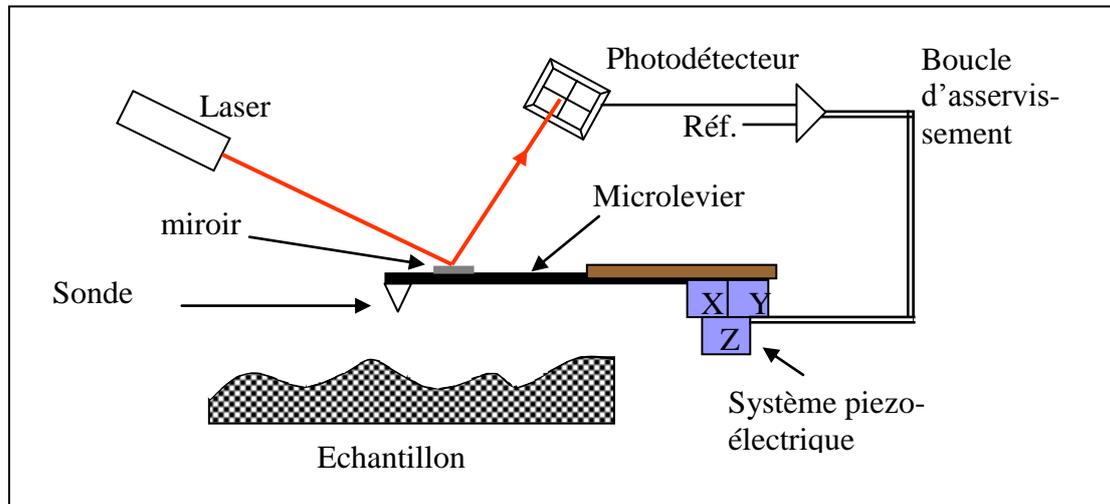


Figure VI.3 : Schéma de principe de la configuration expérimentale du microscope à forces atomiques

Le microsystème est positionné sur le socle du microscope. Il est monté sur une base de translation en X et Y. Après avoir placé le microsystème sur un support et remonter le corps du microscope sur son socle, il est ainsi possible de choisir au préalable une surface de balayage au dessus de microsystème par contrôle vidéo de la position relative du microsystème par rapport au microlevier intégré à la sonde thermorésistive. Le microsystème utilisé est décrit dans le paragraphe suivant. Il est positionné sur le porte échantillon au niveau du socle du microscope et maintenu fixe grâce à des aimants.

L'unité de contrôle électronique (Electronic Control Unit): ECU-plus comprend toute l'électronique qui contrôle l'instrument (Figure VI.4) : les positionnements de la pointe dans les directions X, Y et Z, l'acquisition des données, Les données en X, Y et Z collectées par l'unité de contrôle électronique sont converties en données digitales et envoyées vers l'ordinateur pour leur traitement. Une fois ces données mises en mémoire dans l'ordinateur, le module de traitement d'image du logiciel SPMLab est utilisé pour les afficher et les analyser.

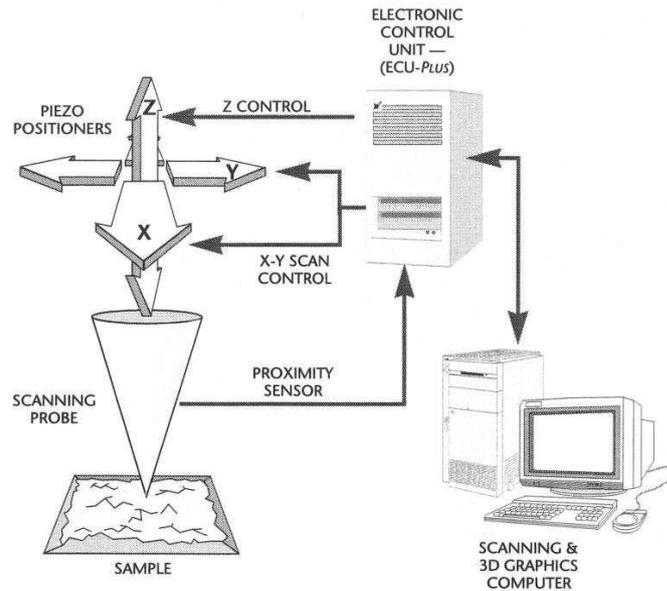


Figure VI.4 : Représentation de l'Unité de Contrôle Electronique [5]

VI.2 Modes de fonctionnement du microscope

Le microscope thermique que nous avons utilisé peut fonctionner dans deux modes différents :

1- un mode « actif » pour lequel la sonde est parcourue par un courant électrique relativement important produisant ainsi son échauffement et donc une variation de sa résistance électrique initiale. Lorsque la sonde est mise en contact avec un échantillon, le flux de chaleur perdu par la sonde est alors influencé par la conductivité thermique de l'échantillon. La température de la sonde est maintenue constante par une boucle d'asservissement permettant d'obtenir une image thermique des variations de la conductivité thermique de l'échantillon étudié avec une résolution latérale de l'ordre du μm . Ce dernier mode a été spécialement étudié par le laboratoire GRESPI dans le cadre de la thèse de S. Gomès [1, 7-9]. Le dispositif a été étudié et les travaux ont porté sur la compréhension du processus de mesure de la sonde pour permettre une interprétation quantitative des résultats. Ce mode de fonctionnement a été aussi étudié par la communauté scientifique [10-12].

2- un mode « passif » [13,14] pour lequel la sonde est parcourue par un courant électrique relativement faible afin de ne pas produire un échauffement initial. Au cours du balayage de la surface d'un microsysteme ou d'un échantillon chauffé, les variations de résistance électrique du filament correspondent à des variations de température de surface. Pour réaliser

ces mesures, la sonde thermique est insérée dans un pont de Wheatstone dont le schéma de principe est représenté dans la figure VI.5.

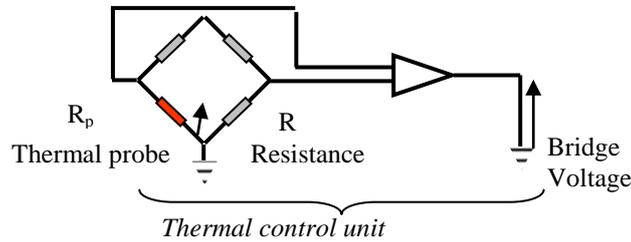


Figure VI.5 : Schéma de principe du mode « conductivité thermique »

La mesure est donc basée sur la mesure des variations de la résistance électrique du filament de Pt/Rh tel que :

$$R_p = R_{Pt/Rh} = R_0 [1 + \alpha (T_{Pt/Rh} - T_0)] \quad (VI.1)$$

où R_p est la résistance électrique du filament de Pt/Rh à la température $T_{Pt/Rh}$

R_0 : la résistance électrique de référence à la température T_0

α : coefficient de sensibilité en température du filament de Pt/Rh , $\alpha = 0.00165 K^{-1}$

T_0 : température de l'air ambiant

VI.3 Sonde thermorésistive

Le microscope thermique à sonde locale est muni d'une pointe thermique thermorésistive à laquelle nous avons collé la microparticule fluorescente de $Sr_{0.3}Cd_{0.7}F_2$ codopée par des ions Er^{3+} (concentration molaire 4%) et des ions Yb^{3+} (concentration molaire 6%). La sonde a été décrite au paragraphe V.1 du précédent chapitre.

VI.4 Description du dispositif expérimental et obtention de la cartographie de températures d'un microsysteme

Le montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule à une longueur d'onde donnée est schématisé sur la figure VI.6 dont photo sur la figure VI.7. Il comprend, une diode laser délivrant une radiation de longueur d'onde égale à 654.8 nm de puissance égale à 4.7 mW. Cette diode nous a été commercialisée par Apinex (Apinex.com.Inc). Le faisceau délivré par cette diode laser, de profil gaussien, est focalisée sur la particule au moyen d'une lentille (L) de focale 23 cm positionnée sur un dispositif de réglage en 3D (X, Y, Z). La particule excitée émet une fluorescence verte visualisée par la caméra disposée sur la tête du microscope. Le réglage de la position de la particule par rapport au faisceau laser constitue une étape délicate du processus de mesure. La caméra du microscope permet de s'affranchir de cette difficulté par un réglage fin opéré aussi bien sur la position de la pointe de la microsonde détenant la particule que sur la lentille de convergence. Ce contrôle vidéo permet d'optimiser le signal de fluorescence verte.

Après alignement et focalisation à l'aide de deux lentilles convergentes (L_1 et L_2), ce signal est filtré à l'entrée du monochromateur au moyen de filtres de marque Melles Griot de diamètre 25 mm. On dispose de trois filtres aux longueurs d'onde 522,4 nm, 540,4 nm et 549,5 nm. La détection du signal monochromatique se fait grâce à un photomultiplicateur qui a été utilisé sur tous les montages de visualisation de la fluorescence verte (PM Hamamatsu R928).

Le photocourant détecté est envoyé sur un amplificateur à détection synchrone (Signal Recovery 7235) couplé avec l'unité de contrôle électronique (ECU) du microscope thermique. L'amplitude et la phase du signal sont enregistrées par un ordinateur pour une longueur d'onde donnée et par chaque position de la particule.

Pour l'application de la mesure de température, la méthodologie appliquée consiste tout d'abord à :

- Obtenir la cartographie des constantes C et C' à température ambiante à partir des trois images obtenues pour chaque filtre.
- Obtenir la cartographie de la température du microsysteme chauffé par effet Joule, à partir des trois images obtenues pour chaque filtre. Le calcul de la température ponctuelle se fait toujours par application de la technique RIF (Paragraphe III.2).

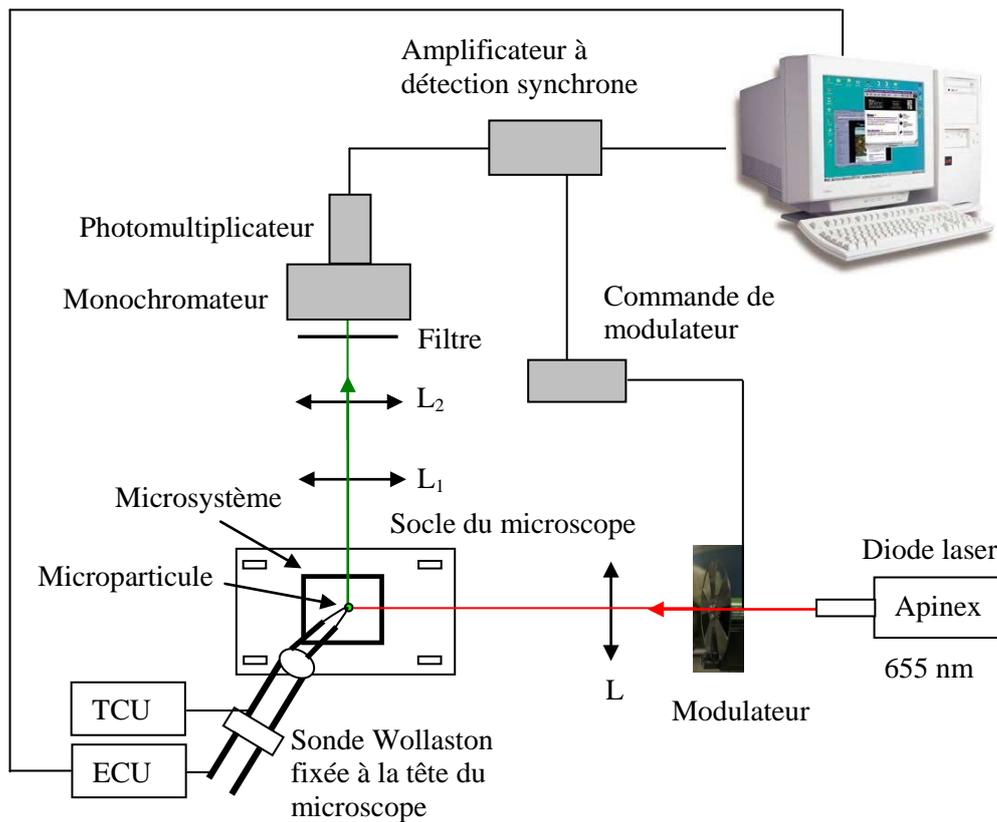


Figure VI.6 : Montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule fluorescente

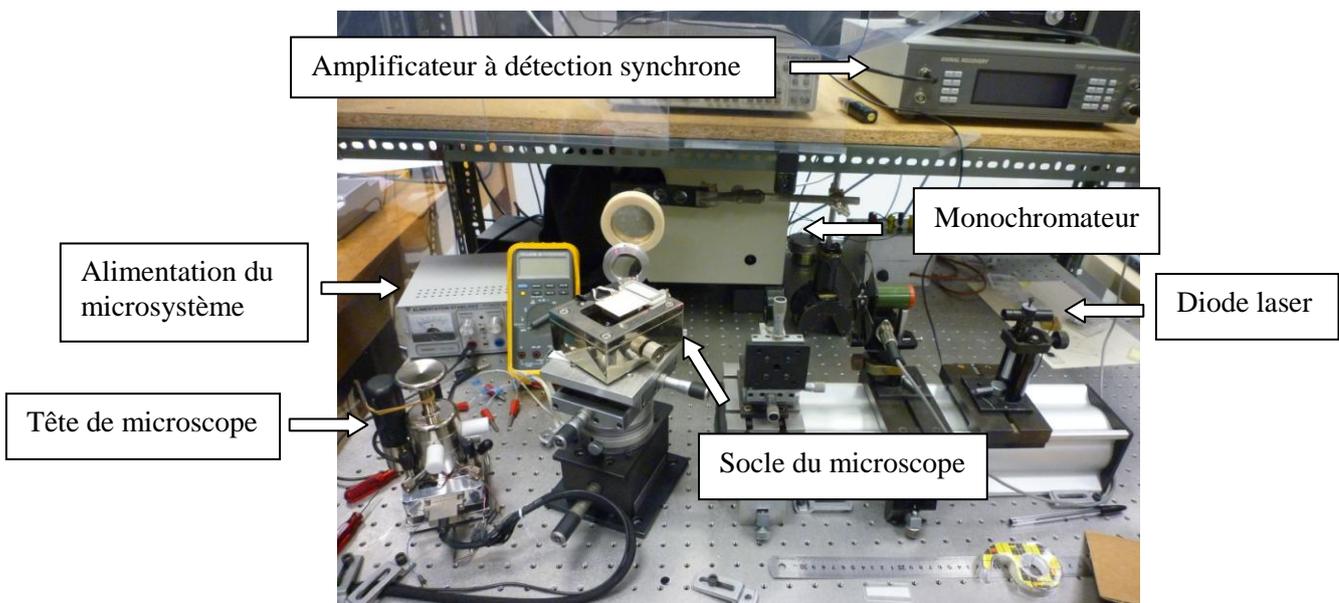


Figure VI.7 : Photo du montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule fluorescente (tête démontée)

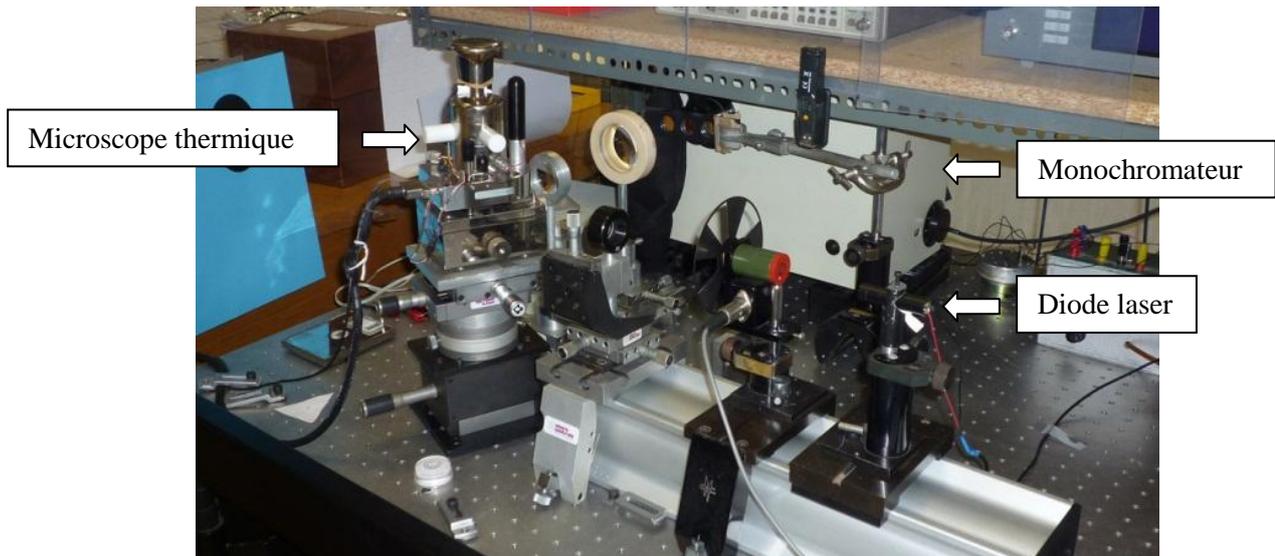


Figure VI.8 : Photo du montage d'enregistrement du signal de photoluminescence émis par la microparticule fluorescente (tête montée)

Pour notre test, nous avons utilisé un microsystème (Figure VI.9.a) composé de lignes chauffantes submicroniques. La photo de la figure VI.9.b montre le microsystème et ses contacts ohmiques disposés sur le socle du microscope. Il est composé de 9 fils en polysilicium de $0.35 \mu\text{m}$ de large et espacés de $8 \mu\text{m}$. L'objectif est d'avoir un échauffement localisé sans rechercher dans un premier temps la résolution. 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).

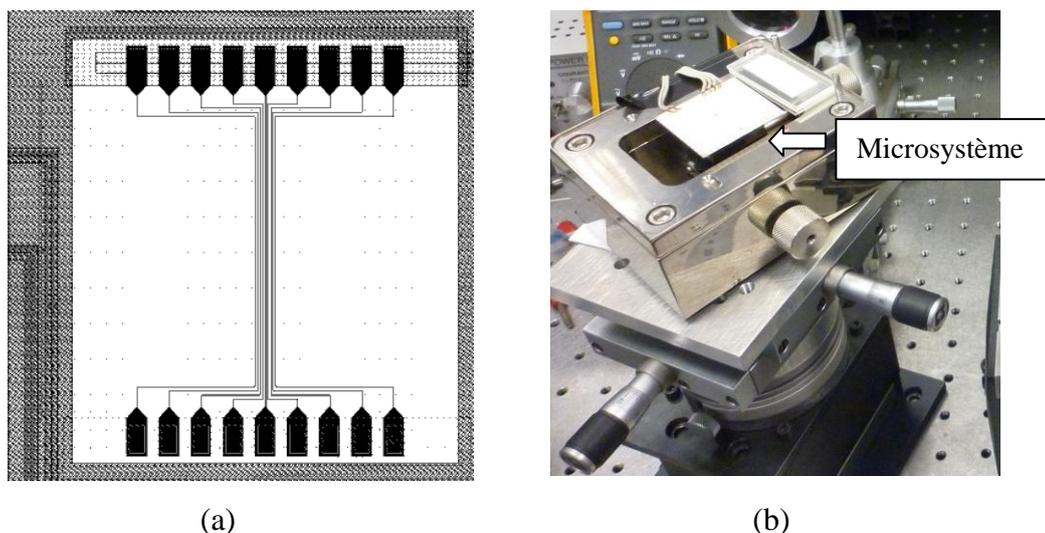


Figure VI.9 : Microsystème schématisé (a) et photo du microsystème sur le socle du microscope (b)

VI.5 cartographie de température et analyse des résultats

Nous avons tenté d'obtenir une cartographie de la constante C' et la température T' du microsystème par utilisation de la technique RIF. La constante C' est obtenue lorsque le microsystème est maintenu à température ambiante sans passage de courant. Pour rappel, la constante C' est donnée par la relation (paragraphe IV.2.4.c) :

$$\text{Ln}C' = \frac{\Delta E'}{kT_{amb}} - \text{Ln} \frac{I_{540}}{I_{522}} \quad (\text{VI.2})$$

Avec : $T_{amb} = 293 \text{ K}$, $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$ et $K = 0.6951 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$

La relation de calcul de C' est alors donnée par la relation :

$$\text{Ln}C' = 3.093 - \text{Ln} \frac{I_{540}}{I_{522}} \quad (\text{VI.3})$$

Il y a lieu alors de connaître les intensités des raies observées aux longueurs d'onde $\lambda=522 \text{ nm}$ ($^2\text{H}_{11/2}(1) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)$) et $\lambda = 540 \text{ nm}$ ($^4\text{S}_{3/2}(2) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(1)$).

Le balayage du microsystème est opéré sur une surface $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ avec 50 points par ligne de $20 \mu\text{m}$ soit un quadrillage de 50×50 pixels. D'abord pour la longueur d'onde 522 nm ensuite pour la longueur d'onde 540 nm. La particule utilisée est la particule N ayant une taille de $15 \mu\text{m}$. La sonde détenant cette particule est positionnée légèrement au-dessus de microsystème (quelques micromètres).

Les images présentées sur la figure (IV.10 (a) et (b)) présente la cartographie des intensités obtenues pour $\lambda = 522 \text{ nm}$ et celle pour $\lambda = 540 \text{ nm}$.

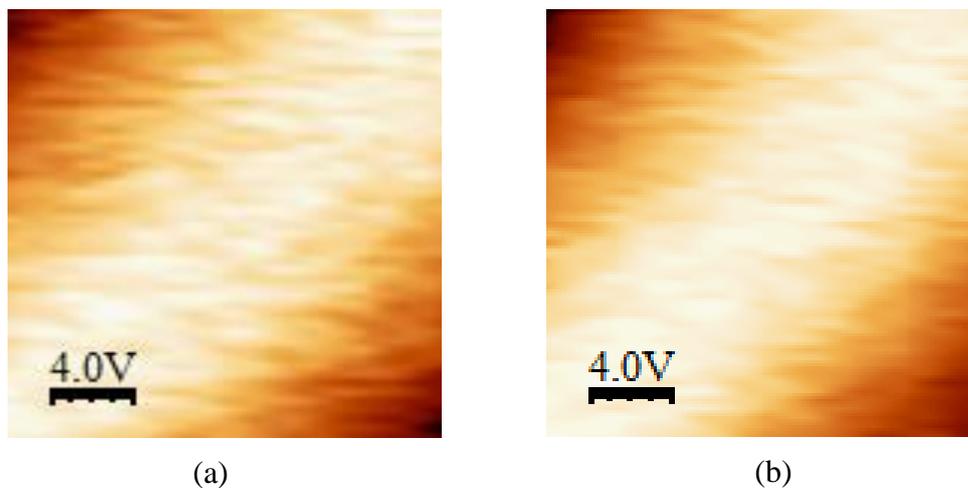


Figure VI.10 : Image de la cartographie de l'intensité I_{522} (a) et I_{540} (b)

Ce couple d'intensité permet d'obtenir l'image de la cartographie de la constante C' (Figure VI.11).

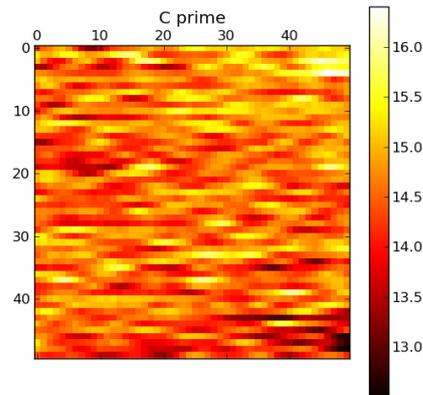


Figure VI.11 : Image de la cartographie de la constante C' [relation VI.3]

Ensuite, nous avons fait circuler un courant d'intensité 15 mA supposé pouvant engendrer une évaluation de température par effet Joule dans le microsysteme. Nous avons alors enregistré les mêmes images avec une circulation de courant (Figure VI.12).

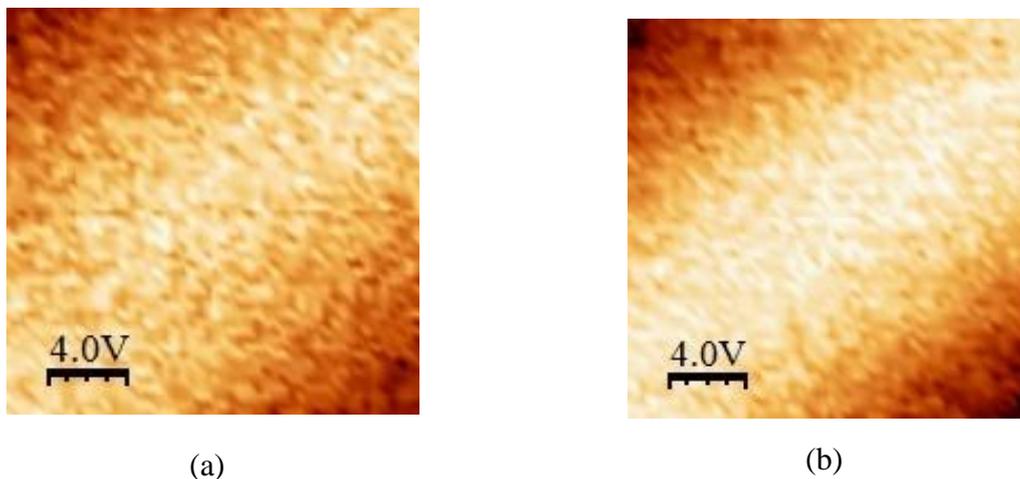


Figure VI.12 : Image de la cartographie de l'intensité I_{522} (a) et I_{540} (b) avec établissement d'un courant ($I=15$ mA) dans le microsysteme

A partir de ces deux dernières images et celle de C' et par application de la technique RIF, nous avons tenté d'obtenir une cartographie de la température T' du microsysteme (Figure

VI.13), ceci est réalisé avec l'aide de Mr Nicolas Dumelié, ingénieur de recherche au laboratoire GRESPI avec un logiciel de traitement de données.

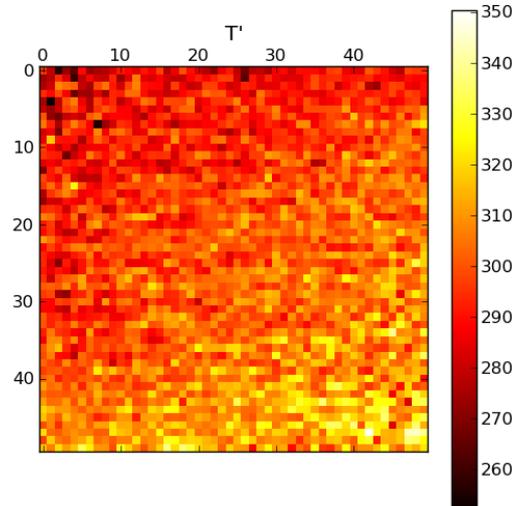


Figure VI.13 : Image de la cartographie de la température du microsysteme

Une interprétation rapide des images des figures VI.10 et VI.11 peut en effet conduire à une fausse interprétation. En effet, la variation d'intensités observée sur ces images est due principalement à la répartition gaussienne du laser. Ceci pourrait être corrigé lors du calcul de la constante C' mais il faut tenir compte de l'effet d'hystérésis du piézoélectrique du scanner, ce qui engendre un décalage entre chaque zone sondée, donc un décalage spatiale entre les images. Le dispositif utilisé permet de révéler l'échauffement du microsysteme de manière qualitative mais nécessite des améliorations pour une exploitation quantitative.

Pour pouvoir corriger cet effet, il faudrait se munir d'un spectromètre plutôt que d'un monochromateur, ce qui permettrait un enregistrement simultané aux 3 longueurs d'ondes de la fluorescence verte des ions erbium. Les images seraient ainsi obtenues dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous avons également constaté lors de nos dernières expériences que le laser s'inclinait légèrement au cours du temps, ce qui engendrait une défocalisation du faisceau laser sur l'extrémité de la sonde. Ceci peut avoir une influence sur l'amplitude du signal de photoluminescence.

Ces images ont révélé certains points faibles de notre dispositif expérimental : influence du profil gaussien du laser sur la détermination des constantes C et C' , influence du positionnement du laser, nécessité d'une mesure simultanée sur les 3 raies du spectre de fluorescence. Mais cette étude a permis une étude de faisabilité qui semble prometteuse si ces problèmes sont corrigés.

Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons proposé la faisabilité d'une nouvelle technique d'imagerie thermique à l'échelle micrométrique en utilisant une sonde thermorésistive munie à son extrémité d'une microparticule fluorescente de $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ de $15 \mu\text{m}$ à la pointe d'un microscope à force atomique (AFM). Le microcristal étant éclairé par un faisceau rouge (655 nm) de puissance 7 mW qui excite la fluorescence verte et qui ne provoque pas d'échauffement de la microparticule. La technique est basée sur la variation de l'intensité de la fluorescence verte du microcristal en contact avec une surface chaude. Ce couplage entre la fluorescence et la microscopie à sonde locale nous a permis d'obtenir la cartographie de la température d'une surface de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ d'un microsystème, composé de lignes chauffantes submicroniques, chauffé par effet Joule en faisant circuler un courant d'intensité de 15 mA. Ce travail préliminaire a permis de prélever une cartographie de température du microsystème. Il mérite d'être poursuivi par le moyen de disposer d'une mesure de la fluorescence résolue en temps.

Références

- [1] S. Gomes, *Contribution théorique et expérimentale à la microscopie thermique à sonde locale: calibration d'une pointe thermorésistive, analyse des divers couplages thermiques*, Thèse de doctorat, université de Reims (France) 1999
- [2] E. Saidi, *Etude de l'échauffement de micro et nanofils par microscopie thermique à particule fluorescente*, Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie – Paris 6 (France) 2012
- [3] B. Samson, *Imagerie thermique par microscopie en champ proche à sonde fluorescente*, Thèse de doctorat, Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie – Paris 6 (France) 2009
- [4] M. Genix, *Mesures thermiques locales par thermocouple intrinsèque en modes contact et non contact*, Thèse de doctorat, université de Franche-Comté (France) 2009
- [5] O. Raphael, *Contribution à la microscopie thermique à sonde locale en mode alternatif : Caractérisation de la réponse et de l'interaction sonde échantillon*, Thèse de doctorat, université de Reims (France) 2008
- [6] S. Lefèvre, *Modélisation et élaboration des métrologies de microscopie thermique à sonde locale résistive*, Thèse de doctorat, université de Poitier (France) 2004
- [7] S. Gomes, N. Trannoy et P. Grossel, *DC thermal microscopy : Study of the thermal exchange between a probe and a sample*, Meas. Sci. Technol., **10** (1999) 805-811
- [8] S. Gomes, N. Trannoy, F. Depasse et P. Grossel, *A.C. Scanning thermal microscopy : Tip-sample interaction and buried defects modelings*, Int. J. Th. Sci., **40** (2001) 949-958
- [9] S. Gomès, O. Chapuis, F. Nepveu, N. Trannoy, S. Volz, B. Charlot, G Tessier, S. Dilhaire, B Cretin and P Vairac, *Temperature study of sub-micrometric ICs by Scanning Thermal Microscopy*, IEEE Transactions on components and packaging technologies, **30**-n°3 (2007) 424 - 431
- [10] A. Hammiche, H.M. Pollock, M. Song and D.J. Hourston, *Sub-surface imaging by scanning thermal microscopy*, Meas. Sci. Technol., **7** (1996) 142-150
- [11] K. Edinger, T. Gotszalk, I.W. Rangelow, *Novel high resolution scanning thermal probe*, J. Vac. Sci. Technol. B, **19** (2001) 2856-2860
- [12] S. Lefèvre, S. Volz, C. Fuentes, J.B. Saulnier et N. Trannoy, *Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscopy*, Review of Scientific Instruments, **74** (2003) 2418-2423
- [13] G.B.M. Fiege, V. Fiege, J.C.H. Phang, M. S. Gorlich, L.J. Balk, *Failure analysis of integrated devices by Scanning Thermal Microscopy (SThM)*, Microelectronics Reliability **38** (1998) 957-961
- [14] W.T. Anderson, J.A. Mittereder, J.A. Roussos, *Atomic force microscope measurement of channel temperature in GaAs devices*, IEEE international Symposium on Compound Semiconductors, Proceedings, (2000) 31-36

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution pour progresser vers des mesures thermiques plus quantitatives. Notre but était de pouvoir réaliser des mesures de la température à l'échelle micrométrique par une méthode optique. Les travaux réalisés pendant cette thèse ont démontré l'efficacité de la technique du rapport d'intensité de la fluorescence (RIF) de l'émission verte des ions erbium dopants la matrice $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ pour la mesure de la température pour différents échauffements. Un avantage certain de la technique RIF est quelle permet une mesure de la température interne du cristal suite à son échauffement et aussi d'utiliser ce même cristal en tant que sonde de température. Cette technique nous a permis de mesurer les échauffements locaux avec une précision que ce soit pour un cristal massif ou pour des microparticules fixées à l'extrémité de la sonde thermique de Wollaston. Notre objectif final est l'utilisation de ces microparticules fluorescents dopés Er^{3+} ou codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, sensible à tout changement de la température, placés à l'extrémité de pointes de microscope à force atomique pour réaliser des images cartographiques de la température à l'échelle micrométrique. L'analyse de ces images thermiques a démontrés la faisabilité de cette technique qui nécessite des améliorations.

Les travaux réalisés dans ce mémoire s'articule en trois étapes. Au départ nous avons mesuré la température d'échauffement d'un cristal massif $\text{Sr}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{F}_2$ codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ d'épaisseur 0.3 mm. L'échauffement induit par l'excitation des ions Yb^{3+} à 974.4 nm a été mesurée à une distance (d) au bord de cristal, par l'émission verte des ions Er^{3+} excité par le laser rouge (652 nm) au bord du cristal. Les changements de la température induite par l'excitation infrarouge ont été déterminés en mesurant les variations d'intensité des trois raies (522, 540 et 549 nm) de l'émission verte provenant des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ en équilibre thermique. Chaque expérience commence par des mesures d'intensité à la température ambiante, afin de déterminer les constantes C et C' qui seront ultérieurement utiles pour la mesure de la température du cristal sous chauffage laser. La mesure des échauffements du cristal ont été effectuées en fonction de la puissance incidente infrarouge (20 à 900 mW) et la distance entre le volume chauffé et sondé. Cette étude a montré qu'il y a échauffement important dans le volume proche de volume sondé par le faisceau laser rouge. Par contre, plus on s'éloigne de volume sondé plus la température mesurée est faible. Nous avons enregistré un échauffement de 57 °C au bord du cristal pour une puissance incidente infrarouge de 900 mW à une distance de 0.5 mm au bord du cristal. Cette température d'échauffement chute de 18 °C et 30 °C pour les distances 2 et 3 mm respectivement au bord du cristal et pour la même

puissance incidente (900 mW). Notre comparaison de mesures de températures réalisées par les deux couples de raies (522, 549) (nm) et (522, 540) (nm) ont montré un très bon accord pour les basses puissances jusqu'à 400 mW et un accord acceptable pour les puissances jusqu'à 900 mW. L'étude dynamique de l'échauffement du cristal au cours du temps a montré que pour les trois situations ($d = 0.5, 2$ et 3 mm) la température du cristal atteint une valeur stable au bout d'une vingtaine de secondes. Pendant les premières secondes la température augmente à une vitesse dépendant de la distance entre les volumes chauffés et sondés. Cette vitesse varie de 10 °C/s pour $d = 0.5$ mm à 2 °C/s pour $d = 3$ mm.

La seconde étape a eu pour but la mesure de la température d'échauffement du même cristal précédent, mais en dimension microscopique. Ces microparticules fluorescentes ont été fixées à l'extrémité d'une sonde thermique de Wollaston. L'échauffement des microparticules se fait par une excitation laser rouge à 652 nm ou par effet Joule en parcourant un courant électrique dans la sonde thermorésistive. L'évaluation de la température d'échauffement de la sonde (et de la particule) se fait à partir de l'émission verte induite par l'excitation laser rouge du microcristal comme précédemment, et à partir des éléments constitutifs du circuit d'alimentation et des paramètres de la sonde thermique. Cette étude nous a permis de mesurer la température d'échauffement d'une microparticule par la méthode RIF et l'étalonnage en température de la sonde thermique par deux voies différentes. Pour la mesure des températures d'échauffement des microparticules excitées par le laser rouge pour des puissances de 8 à 40 mW, nous avons enregistré un échauffement de 58 °C pour une puissance excitatrice de 40 mW. Il y a toujours un très bon accord entre T et T' sauf pour la puissance 40 mW où l'écart est de 5.6 °C. Cette étude a montré aussi que la taille de la particule n'a pas d'incidence significative sur la température d'échauffement. Concernant l'étalonnage en température de la sonde thermique parcourue par un courant d'intensité variable (de 3.6 à 38.4 mA) est très riche de renseignement. Cette étude a montré l'importance de la position de la microparticule sur le filament de platine rhodié de la sonde thermique. En utilisant la technique RIF de l'émission verte nous avons enregistré une similitude des températures d'échauffements pour les microparticules placés à l'extrémité de la sonde où la température d'échauffement atteint 92 °C pour une intensité de courant de 38 mA parcourant la sonde. Par contre nous avons enregistré un échauffement plus faible pour un microcristal situé sur le côté latéral de la pointe à une distance de 7.5 μm du sommet où la température atteint 32 °C pour la même valeur de l'intensité de courant. Il y a un écart progressivement important lorsque l'intensité du courant augmente. Pour l'étalonnage en température de la

sonde thermorésistive munie à son extrémité d'une microparticule de 25 μm , nous avons utilisé deux voies différentes, celle obtenue à partir l'émission verte du microcristal et celle obtenue à partir de la résistance électrique du filament de platine rhodié (Pt/Rh). La température mesurée à partir des éléments du circuit correspond à la température moyenne du filament de Pt/Rh. A partir de la température moyenne mesurée du filament Pt/Rh, et à partir d'un travail de modélisation nous avons retrouvés la température au niveau de l'extrémité de la sonde. Par comparaison des températures du microcristal obtenues par photoluminescence et de celles à l'extrémité de la sonde, nous avons constaté des températures nettement supérieures à celles du microcristal. Or, compte tenu de la taille de la particule (25 μm), on peut supposer que celle-ci ne soit pas à la température de l'extrémité de la sonde mais à une température plus faible. En considérant la température à une distance de 7,5 μm de la surface du filament, nous avons obtenu une évolution semblable à celle du microcristal. Par comparaison des résultats avec ceux obtenus par modélisation et à partir des caractéristiques de la sonde thermique, nous avons montré que la température du microcristal est non seulement proche de la température locale située à proximité de l'extrémité de la sonde mais également suit la même évolution. Ceci montre qu'il sera possible d'étalonner une sonde thermique à partir de la photoluminescence.

La troisième étape a eu pour principal objectif la mesure de la température à l'échelle micrométrique en utilisant un microscope à force atomique (AFM) sur lequel est montée une sonde thermorésistive munie à son extrémité d'une microparticule fluorescente de $\text{Sr}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{F}_2$ codopée $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ de 15 μm utilisée comme capteur de température. La technique est basée sur la variation de l'intensité de la fluorescence de la microparticule en contact avec une surface chaude. Cette nouvelle technique nous a permis d'obtenir une image cartographique de la température d'un microsystème, composé de lignes chauffantes submicroniques, chauffé par effet Joule. La méthodologie appliquée consiste tout d'abord d'obtenir la cartographie des constantes C et C' à la température ambiante à partir de la cartographie des intensités des raies (522, 540 et 549 nm) de l'émission verte. Ensuite obtenir la cartographie des intensités de 3 raies en circulant un courant d'intensité 15 mA supposé pouvant engendrer un échauffement de microsystème par effet Joule. A partir de ces images et celle de C' et par l'application de la méthode RIF nous avons obtenu une image cartographique de la température du microsystème sur une surface de balayage de 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. Ces images ont révélé certains points faibles de notre dispositif expérimental : influence du profil gaussien du laser sur la détermination des constantes C et C' , influence du positionnement du laser, nécessité d'une

mesure simultanée sur les 3 raies du spectre de fluorescence. Mais cette étude a permis une étude de faisabilité qui semble prometteuse si ces problèmes sont corrigés.

Lors de la première étude de l'échauffement du cristal par les ions ytterbium à l'aide d'un dispositif expérimental dans lequel l'excitation du cristal et le lieu de détection optique de la température sont différents, nous avons obtenu une série de résultats qui méritent d'être poursuivis. En effet, nous avons obtenu la réponse en température du cristal (élevations de température) en fonction de la distance du point d'excitation et du point de détection ainsi que la réponse temporelle en température du cristal suite à une excitation. Ces résultats expérimentaux associés à une modélisation et une procédure d'ajustement de paramètre nous conduiront aux propriétés thermophysiques du cristal, en l'occurrence la conductivité thermique et la diffusivité thermique du cristal.