



HAL
open science

Imagerie thermique par microscopie en champ proche à sonde fluorescente

Benjamin Samson

► **To cite this version:**

Benjamin Samson. Imagerie thermique par microscopie en champ proche à sonde fluorescente. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00440188

HAL Id: tel-00440188

<https://pastel.hal.science/tel-00440188>

Submitted on 9 Dec 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

LA PHYSIQUE DE LA PARTICULE AU SOLIDE, MODELES ET EXPERIENCES

Présentée par

M. Samson Benjamin

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse : **Imagerie thermique par microscopie en champ proche à sonde fluorescente.**

soutenue le

Devant le jury composé de :

M. Lionel Aigouy	Directeur de thèse
M. Karl Joulain	Rapporteur
M. Olivier Bourgeois	Rapporteur
M. François Ramaz	Examineur
M. Michel Mortier	Examineur
M. Christian Bergaud	Examineur
M. Jean-Marc Frigério	Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier très chaleureusement Lionel Aigouy, pour m'avoir aidé tout au long de ces travaux de thèse et m'avoir apporté sa connaissance et sa maîtrise de la microscopie optique de champ proche. Je garderai un très bon souvenir de ces trois années.

Je souhaite remercier Jérôme Lesueur et Danièle Fournier pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie Rossella Latempa pour avoir fabriqué l'échantillon qui nous a donné nos premiers résultats. Je remercie également Michel Mortier et Christian Bergaud pour nous avoir donné respectivement les particules fluorescentes et les échantillons qui nous ont permis de continuer nos recherches.

Je remercie l'ensemble des membres du LPEM pour leurs aides nombreuses et spécialement Max et l'ensemble des thésards pour m'avoir supporté pendant toutes ces années, ainsi que Yannick De Wilde, François Ramaz, Gilles Tessier et Samuel Grésillon pour leurs idées, leurs aides et leurs discussions autour d'un verre.

Enfin je remercie ma famille qui m'a aidé et soutenu pendant ces trois années et particulièrement mon petit Yann-David pour tout le bonheur qu'il m'a apporté.

Résumé

Ce travail présente le développement d'une nouvelle technique d'imagerie thermique utilisant une nanoparticule fluorescente comme capteur de température. La particule est fixée à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique. En contact avec une surface ou un dispositif plus ou moins chaud, la fluorescence de la particule varie et permet de déterminer la température. La particule utilisée contient des ions de terres rares (erbium et ytterbium) dont certaines raies d'émission sont en équilibre thermique. La mesure de l'intensité relative de ces raies permet de déterminer la température absolue du matériau, et donc de la surface avec lequel il est en contact.

Nous avons tout d'abord utilisé cette technique pour étudier l'échauffement de pistes résistives (aluminium et nickel) parcourues par un courant continu. Dans le cas de pistes d'aluminium, la résolution latérale thermique que nous avons obtenue est d'environ 250 nm, de l'ordre de la taille de la particule fluorescente. Nous avons ensuite utilisé cet instrument pour observer l'échauffement de pistes parcourues par un courant alternatif. Ce mode permet d'observer où sont localisées les variations de température, mais ne permet pas pour l'instant de déterminer la température absolue du dispositif. A l'aide de ce mode de fonctionnement, nous avons observé l'échauffement dans des pistes de nickel dont la largeur est de l'ordre de 200 nm. Enfin, en effectuant des courbes d'approche/retrait, nous avons aussi pu mesurer l'importance relative des différents mécanismes de transfert de chaleur entre la pointe et la surface. Dans le cas de pistes de taille submicronique, le transfert de chaleur par contact direct est de loin le plus efficace.

Mots clefs :

Microscopie optique en champ proche, nanoparticule fluorescente, nanothermique.

Abstract

This work is a presentation of a newly developed scanning thermal technique which uses a fluorescent nanoparticle as a thermal sensor. The particle is settled at the end of an atomic force microscope tip. The contact with a surface or a heated device makes the fluorescence of the particle change and gives the temperature. The particle is made of rare earth ions (erbium and ytterbium) which have some fluorescent lines in thermal equilibrium. The measurement of the intensity ratio of these lines allows determining the absolute temperature of the particle and the sample in contact with it.

This technique has been applied to observe aluminum and nickel stripes heated by DC currents. In the case of the aluminum stripe, a lateral resolution of 250 nm has been found, which is close to the size of the fluorescent particle. Then we applied the technique to observe stripes heated by AC currents. This mode allows observing highly localised temperature variations but can not determine the temperature of the sample. We used it to observe heated stripes with a width of 200 nm. Finally tip approach/retraction curves have been made to study the different thermal transfer mechanisms between the tip and the sample. In the case of a submicrometer stripes, the direct thermal transfer by contact is more efficient than all the others.

Key words :

Near field optical microscopy, fluorescent nanoparticle, nanothermic.

Table des matières

1	Instrumentation pour l'imagerie thermique	20
1.1	Technique sans contacts	20
1.1.1	Thermoréfectance	21
1.1.1.1	Mesure à l'aide d'une détection synchrone	22
1.1.1.2	Mesure par CCD	22
1.1.1.3	Intérêt et limitation de la thermoréfectance	23
1.1.2	Thermographe infrarouge	24
1.1.2.1	Théorie et aspect pratique	24
1.2	Techniques par sondes locales	26
1.2.1	Les sondes locales à thermocouples	27
1.2.1.1	L'effet Seebeck	27
1.2.1.2	Types de sondes locales à thermocouple	28
1.2.1.3	Réalisations	29
1.2.2	Les pointes thermorésistives	30
1.2.2.1	Méthode de mesure DC	31

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	6
1.2.2.2 Méthode 3ω	32
1.2.3 Avantages et inconvénients des thermocouples et des sondes thermorésistives.	34
2 SThM par pointe fluorescente	38
2.1 Les processus de fluorescence	38
2.2 Matériaux fluorescents utilisés en imagerie thermique	40
2.2.1 Influence de la température sur la luminescence des matériaux	40
2.2.2 La rhodamine	41
2.2.3 Les quantum dots	43
2.3 Principe de fonctionnement de la fluorescence par up-conversion dans les matériaux codopés Yb^{3+}/Er^{3+}	45
2.4 Variation de la fluorescence avec la température	46
2.4.1 Loi de Boltzmann	46
2.4.2 Variations des processus non-radiatifs avec la température	48
2.4.3 Etalonnage des cristaux codopés Yb^{3+}/Er^{3+}	50
2.4.3.1 Influence de la taille des particules	50
2.4.3.2 Influence du substrat	51
2.4.3.3 Influence de la puissance du laser exciteur	52
2.4.3.4 Conclusion	53
2.5 Intérêt de la mesure de deux raies de fluorescence : réversibilité . .	54
2.6 SThM par pointe fluorescente	56
2.6.1 Préparation de la sonde thermique	56
2.6.2 Le microscope à force atomique, topographie	57

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	7
2.6.2.1 Mode tapping	58
2.6.2.2 Asservissement en amplitude	58
2.6.3 Le SNOM dans une configuration pour la mesure thermique	59
2.6.3.1 Mesures en utilisant des photo-multiplicateurs . .	60
2.6.3.2 Mesures par observation de l'ensemble du spectre de fluorescence de la particule	63
3 Imagerie thermique en courant continu	68
3.1 Visualisation d'une piste d'aluminium chauffée par un courant continu	69
3.1.1 Présentation de l'échantillon	69
3.1.2 Images de SThM par pointe fluorescente	70
3.1.2.1 Images réalisées à température ambiante	70
3.1.2.2 Images réalisées à courant constant	71
3.2 Modèle d'échauffement	73
3.2.1 Théorie	73
3.2.2 Hypothèses	74
3.2.3 Solutions	75
3.2.4 Profil de température le long de la piste	77
3.3 Sensibilité, précision de la mesure de température et résolution la- térale	78
3.3.1 Sensibilité	79
3.3.2 Précision	80
3.3.2.1 Bruit d'excitation	81
3.3.3 Résolution latérale	82

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	8
3.4 Visualisation de la rupture	83
3.5 Échantillon de nickel	84
3.5.1 Visualisation de l'échauffement d'une piste de 500 nm de largeur.	85
3.5.2 Images thermiques d'une piste de 200 nm	86
3.6 Mesure réalisée avec un spectromètre	87
3.6.1 Image thermique d'une piste de 1 μ m	88
3.7 Conclusions	92
4 Imagerie thermique en courant alternatif	96
4.1 Temps de thermalisation des nanofils de nickel.	96
4.2 Visualisation de l'échauffement avec un courant modulé	99
4.2.1 Principe de la mesure	99
4.2.2 Influence du champ proche optique et analyse du signal . .	101
4.2.3 Exemple de normalisation	103
4.3 Fréquence d'excitation et bande passante de la sonde	104
4.4 Observation des transferts thermiques	105
4.4.1 Approche de pointe sur une distance de 4 μ m	106
4.4.1.1 Influence du champ proche	106
4.4.1.2 Signal thermique	107
4.4.2 Approche de pointe courte distance (600nm)	109
4.5 Conclusions	110
5 Conclusion	113
A Annexe	115

Table des figures

1.1	Spectre de Thermoréfectance d'un circuit micro-électronique en aluminium passivé pour tout le spectre visible [2]	22
1.2	Dispositif expérimental de Thermoréfectance [2]	23
1.3	(a) Image thermique ($90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$) de résistances intégrées de polysilicium soumises un courant de $V_{pp}=20\ \text{V}$ et de modulation de $7.5\ \text{Hz}$ et observées à la longueur d'onde $536\ \text{nm}$ [2] (b) Image thermique d'une résistance en or dissipant $609\ \text{mW}$ de puissance crête, la résolution latérale le long de la ligne noire est de $440\ \text{nm}$ [6]	25
1.4	Distribution de Planck, spectre d'émission du corps noir à différentes températures.	26
1.5	Différents types de thermocouples.(a) Thermocouple filaire [16] (b) Thermocouple sur pointe de Silicium [9]	28
1.6	(a) Image topographique d'un réseau d'or passivé par une couche de $30\ \text{nm}$ d'aluminium (b) Image thermique du réseau chauffé par un laser à Argon ($514\ \text{nm}$) de $10\ \text{mW}$ de puissance à une fréquence de $1025\ \text{Hz}$. L'image est obtenue par démodulation du signal du thermocouple	29
1.7	Images (a) topographique et (b) thermique d'un nanotube de carbone multi-parois parcouru par un courant de $88\ \mu\text{A}$. L'encart de la figure B montre une résolution spatiale du thermocouple de l'ordre de $50\ \text{nm}$	30

1.8	(a) Image d'une pointe "explorer" [20], (b) Élément thermo-résistif sur une pointe AFM [22]	31
1.9	Pont de Wheatstone avec une résistance ajustable pour calibrer la mesure de température.	32
1.10	images topographique (à droite) et images à 3ω (à gauche) de dépôt de scandium et de titane sur une résine à faible conductivité thermique [25]	33
2.1	Diagramme de Jablonski décrivant les différents types de recombinaison dans les matériaux luminescents.	39
2.2	Composition des molécules de (a) Rhodamine B, (b) Rhodamine 6G.	41
2.3	Variation de l'intensité maximale de fluorescence de la rhodamine B avec la température entre 15°C et 75°C [2].	41
2.4	Images et profils thermiques d'une piste de nickel sur une membrane de SiO_2/SiN_x suspendue [5]. (a) géométrie de la piste (b) image de fluorescence de la rhodamine à basse et haute température ($I=1.3$ mA). (c) Image plein champ de l'intensité à chaud normalisée puis profils longitudinaux et transversaux à piste des intensités normalisées pour différents courants (0.7 mA, 1.0 mA, 1.3 mA). (d) conversion des images de fluorescence en température à l'aide de la normalisation de la figure 2.3a.	43
2.5	Variation du spectre de photoluminescence de quantum dots $CdSe/ZnS$ pour des températures allant de 100 K à 315 K [9].	44
2.6	(a) Image plein champ du micro-fil d'aluminium de 1200 μm de long pour 40 μm de large et 0.1 μm d'épaisseur déposé sur un substrat de Pyrex. (b) Image plein champ de la fluorescence des quantum dots de $CdSe/ZnS$ déposés sur le micro-fil échauffé. (c) Étude spectrale de la fluorescence des quantum dots pour différentes positions le long du fil.	45
2.7	Diagramme partiel d'énergie d'un matériau codopé Er^{3+} et Yb^{3+} .	46

2.8	Spectres de fluorescence d'une particule de verre fluoré codopé Er^{3+} et Yb^{3+} (type Zbyban) pour trois températures 35°C, 68°C et 100°C.	47
2.9	FIR de particules de verre fluoré de tailles comprises entre 1.5 μm et 12.5 μm sur un substrat de verre.	51
2.10	FIR de particules de verre fluoré sur trois substrats différents. . .	52
2.11	Fluorescence de nanoparticules de PbF_2 normalisée par le pic à 521 nm, pour plusieurs puissance du laser de 100 mW à 350 mW. . . .	53
2.12	(a) Microphotographie (97 $\mu\text{m} \times 77 \mu\text{m}$) d'une piste de Ni de 4 μm de large. (b) Intensité de fluorescence à 520 nm. (c) Intensité de fluorescence à 500nm. (d) Rapport des intensités de fluorescence. Les courbes rouges et bleues sont respectivement obtenues en augmentant et diminuant le courant circulant dans la piste.	55
2.13	(a) Pointe de tungstène après attaque électrochimique. (b) Pointe après fixation d'une particule fluorescente à son extrémité. (Images MEB)	57
2.14	(a) Spectre d'oscillation de la pointe pour une excitation comprise entre 2.5 kHz et 5 kHz (b) Amplitude d'oscillation de la pointe en fonction de la distance pointe-échantillon. Les abscisses positives traduisent une distance moyenne entre la pointe et l'échantillon, le zéro est choisi au centre de la décroissance, les abscisses négatives traduisent une pression de la pointe sur la surface. Ce graphique montre trois zones distinctes qui correspondent à trois types de contact entre la sonde et l'échantillon (zone A de contact permanent, zone B d'oscillation libre, zone C de contact intermittent)	59
2.15	Schéma descriptif du système d'asservissement et de détection de la topographie.	60
2.16	schéma du dispositif de SThM fluorescent pour la mesure de température avec des photo-multiplieurs.	61

2.17 (a) schéma du dispositif de SThM utilisant un échauffement alternatif (b) schéma de la modulation de l'intensité créant une température modulée dans la structure et de la modulation de la fluorescence	62
2.18 schéma de dispositif SThM utilisant un spectromètre	63
3.1 Image faite au microscope électronique à balayage de la piste en aluminium de 9.2 μm de long pour 1.25 μm de large et 50 nm d'épaisseur.	69
3.2 Image topographique (a), images de l'intensité de fluorescence à 520nm (b) et 550nm (c) et du rapport de fluorescence (d) sur l'échantillon (aucun courant ne traverse la piste). La flèche indique un artefact dû à l'illumination latérale de l'échantillon.	71
3.3 Images FIR de la piste d'aluminium soumise à différents courants (a) 0mA, (b) 3mA, (c) 5mA, (d) 7mA, (e) 8mA, (f) 9mA. Ces valeurs correspondent à des densités de courants allant de 0 à $1.44 \times 10^{11} \text{A.m}^{-2}$	72
3.4 Bilan thermique sur un élément infinitésimal de la piste.	74
3.5 Schéma de l'échantillon. Les caractéristiques physiques de l'échantillon sont résumés dans le tableau 3.1	75
3.6 (Courbe noire)Le profil est obtenu à partir de la simulation décrite dans la section 3.2. (Courbe rouge) Valeurs moyennes des lignes de l'encadré noir de l'inset (image à 9mA). Les flèches indiquent les bords de la piste.	77
3.7 Sensibilité de fragments de verre codopé à $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ de type Zbyban	79
3.8 Profil de température transversal à la piste. L'encadré noir de l'inset présente l'ensemble des colonnes utilisées pour obtenir la courbe. .	82
3.9 (a) Image AFM de la piste parcourue par un courant de 9.8mA. (b) et (c) images réalisées avec un microscope électronique à balayage de la piste après la rupture. La zone A correspond à un défaut de la piste. La flèche notée B montre la zone de rupture de la piste.	84

3.10	(a) Image réalisée à l'aide d'un microscope optique d'une piste de nickel de 500 nm de large et 50 nm d'épaisseur, passivé par 50 nm de SiO_2 . (b) Schéma de l'échantillon. La piste a été déposée sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de 500 nm de SiO_2	85
3.11	Images de fluorescence de la particule lors du balayage d'une piste de nickel de 500 nm de large. Les images (a) et (b) ont été obtenues pour $i=0$ mA, (a) fluorescence à 520 nm, (b) fluorescence à 550 nm. Les images (c) et (d) ont été obtenues pour $i=3$ mA, (c) fluorescence à 520 nm, (d) fluorescence à 550 nm	86
3.12	Images du rapport de fluorescence. (a) Pour $i=0$ mA (fig.3.11.a/fig.3.11.b.). (b) Pour $i=3$ mA (fig.3.11.c/fig.3.11.d).	86
3.13	Images d'une piste en nickel de 200 nm de large. Les images (a) et (c) représentent la topographie de l'échantillon. Les images (b) et (d) sont les rapports des intensités de fluorescences à température ambiante et pour un courant de 3 mA.	87
3.14	Les images (a,b,c) et (d,e,f) ont été réalisées respectivement à température ambiante et lorsqu'un courant de 6 mA parcourait la piste. les images (a) et (d) représentent la topographie de l'échantillon, les images (b) et (e) la fluorescence de la particule pour les longueurs d'ondes comprises entre [517 nm-531 nm], les images (c) et (f) la fluorescence de la particule sur l'intervalle [538 nm-556 nm].	89
3.15	Les profils de fluorescence sont moyennés sur 30 colonnes des différentes images de la figure 3.14. Profils de fluorescence de la raie à 520nm (a) et à 550nm (b) à température ambiante (courbe bleu) et lorsque la piste est chauffée à l'aide d'un courant de 6mA (courbe rouge).	90
3.16	Profil de température moyenné sur 30 colonnes.	90
3.17	schémas représentant la diffusion thermique au travers de la couche de passivation et de silicium pour les deux échantillons étudiés	91
3.18	Images du rapport de fluorescence (a) à température ambiante (fig.3.14.b/fig.3.14.c), (b) lorsque la piste est chauffé par un courant de 6mA (fig.3.14.e/fig.3.14.f)	92

<i>TABLE DES FIGURES</i>	14
4.1 Schéma d'un nano-fil déposé sur un substrat de silicium isolé par un couche de silice d'épaisseur d .	97
4.2 Augmentation de température en fonction de temps pour plusieurs tailles de la couche d'oxyde	98
4.3 Schéma de la modulation de température et de fluorescence en fonction du courant injecté dans la piste (lorsque la particule est suffisamment proche de la piste chauffée).	100
4.4 Images (a) topographique et (b) de fluorescence modulée d'une piste de 200nm en nickel chauffée par un courant en créneau $I = 2.6mA_{module} + 1.28mA_{offset}$ à une fréquence de 326Hz.	100
4.5 Images topographique (a) de fluorescence modulée (b) et du champ local (c) à la surface d'une piste de nickel de 200nm de large.	103
4.6 (Courbe bleu) Profil du champ exciteur localisé à la surface de l'échantillon. (Courbe noir) Profil de la fluorescence modulée . Les profils sont des valeurs est moyennées sur 10 colonnes des l'image 4.5.b et c.	104
4.7 Profil de l'intensité modulée thermiquement normalisé par la distribution du champ exciteur à la surface de l'échantillon.	104
4.8 Courbe de l'intensité de fluorescence détectée à excitation constante en fonction de la fréquence pour une particule de Zbyban	105
4.9 La courbe bleu représente les variations de l'intensité de fluorescence de la particule en fonction de la distance entre la piste de 500nm et la pointe. La courbe rouge représente l'amplitude d'oscillation de la pointe, elle est nulle lorsque la pointe et l'échantillon sont en contact et constante lorsque la pointe est au dessus de l'échantillon.	106
4.10 schéma de la distribution du champ électromagnétique à la surface de l'échantillon. La somme des champs incidents et réfléchis crée une onde stationnaire à la surface de l'échantillon.	107

4.11 schéma de l'approche de pointe réalisée. (a) La pointe oscille librement, le signal thermique détecté provient de la conduction dans l'air. (b) La pointe n'oscille plus, le transfert thermique s'effectue par conduction entre solides. 108

4.12 La courbe bleu représente la modulation thermique de la fluorescence. La courbe rouge représente l'amplitude d'oscillation de la pointe 108

4.13 Courbe d'approche entre la pointe et la surface pour une distance comprise entre le contact et 600nm au dessus de la piste. La courbe rouge est l'amplitude d'oscillation. La courbe bleu est la fluorescence thermiquement modulée normalisée par la variation de fluorescence. L'encadré représente la zone de contact de manière plus précise. 110

5.1 Spectre d'absorption de l'eau pure entre 40nm et 1mm 114

A.1 schéma d'un élément infinitésimal de volume V et de surface S . . . 115

A.2 Bilan thermique sur l'élément infinitésimal de la piste 117

A.3 schéma de la connection entre la piste et un puit thermique. Les flèches représentent les flux de chaleur suivant les axes x et y . . . 120

Introduction

Depuis son invention au début des années 80, le microscope à effet tunnel [1] a donné naissance à une multitude de sondes locales à balayage, permettant d'étudier des propriétés physiques, chimiques, et optiques de matériaux avec une résolution latérale très inférieure au micromètre. Ces outils de caractérisation, qui sont aujourd'hui présents dans beaucoup de laboratoires académiques et industriels, peuvent se classer en quatre catégories. Le microscope à effet tunnel permet tout d'abord de sonder les propriétés électriques locales d'une surface. Du fait de la forte décroissance du courant tunnel d'électrons, il permet de 'voir' les atomes un par un. Le microscope à force atomique, dont il existe de nombreux modes de fonctionnement, permet d'observer la topographie de surfaces nanostructurées ainsi que leurs propriétés mécaniques. Dans un domaine différent, le microscope optique en champ proche permet de voir ce qui est invisible par microscopie optique classique. Il permet de détecter des champs évanescents, et de vaincre la limite de résolution latérale imposée par la propagation de la lumière. Enfin, la dernière classe de sondes locales concerne le domaine de la thermique. Dans ce cas, les instruments ont pour but de mesurer la température de matériaux, ou leur conductivité thermique avec la meilleure résolution latérale possible.

Dans le cas d'une mesure de température, le domaine d'application principal de la microscopie thermique concerne la micro et la nanoélectronique. Le développement de dispositifs de plus en plus petits nécessite de visualiser leur échauffement avec des outils de plus en plus précis de façon à pouvoir identifier précisément leurs points faibles, les endroits qui chauffent le plus, et de voir où la chaleur va s'évacuer. Un nouveau domaine d'application de la microscopie thermique concerne la biologie et la biochimie. La température peut influencer le mouvement de molé-

cules, leur orientation et modifier leur structure. Pour bien comprendre ces phénomènes, les biochimistes sont à la recherche de dispositifs chauffant miniatures, des « nanoheaters », dont la température doit être contrôlée précisément [2]. La conception de ces dispositifs nécessite l'emploi de microscopes thermiques très précis ayant la possibilité de mesurer une température sur une surface inférieure à 200nm.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire concerne la mise au point d'une nouvelle technique d'imagerie thermique utilisant un petit objet fluorescent comme capteur de température. L'objet fluorescent, dont la taille est très inférieure au micromètre, est fixé à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique qui lui sert de support. En contact avec une surface présentant des variations de température, la fluorescence de la particule va varier et ainsi constituer un nanothermomètre. L'intérêt de cette technique est sa résolution latérale, fixée par la taille de la particule fluorescente. Ainsi, en utilisant des particules fluorescentes dont la taille est de l'ordre de 10nm, nous pourrions potentiellement avoir une résolution de 10nm ce qui est exceptionnel.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre résume l'état de l'art dans le domaine de la caractérisation thermique (mesure de température et de conductivité thermique) sur des échelles inférieures au micromètre. Nous décrirons successivement les techniques sans contact, puis les différentes sondes thermiques à balayage. Nous présenterons les avantages et les inconvénients des différentes méthodes.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents processus de fluorescence dans les matériaux. Nous expliquerons en particulier comment nous pouvons déterminer la température d'un matériau à partir de l'analyse de sa luminescence. Nous présenterons ensuite les propriétés optiques particulières des matériaux que nous avons utilisés (des particules contenant des ions de terres rares) ainsi que les différentes configurations expérimentales que nous avons développées.

Nous décrirons dans le troisième chapitre des exemples de visualisation de l'échauffement dans des dispositifs parcourus par un courant électrique continu. Ce mode de fonctionnement permet de déterminer quantitativement la température de l'objet fluorescent, et donc de la surface avec lequel il est en contact. Nous montrerons des résultats obtenus sur plusieurs dispositifs comme des micro- et des nanofils,

en aluminium ou en nickel, ayant des largeurs comprises entre 200nm et 1.25 μ m. La résolution latérale observée est d'environ 300nm, soit de l'ordre de la taille des objets fluorescents que nous utilisons.

Le dernier chapitre est consacré à des mesures effectuées en alimentant les dispositifs à l'aide d'un courant alternatif. Dans ce cas, l'échauffement périodique de la structure module la fluorescence de la particule. Ce mode de fonctionnement ne permet pas de mesurer quantitativement la température, mais il permet d'observer avec un très bon contraste les endroits où les variations de chaleur sont les plus importantes. Enfin, nous concluons ce mémoire par une étude expérimentale des transferts thermiques entre la pointe et la surface.

Bibliographie

- [1] Binnig, G., H. Rohrer, et al. (1982). "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy." *Physical Review Letters* 49(1) : 57.
- [2] Arata, H. F., P. Low, et al. (2006). "Temperature distribution measurement on microfabricated thermodevice for single biomolecular observation using uorescent dye." *Sensors and Actuators B : Chemical* 117(2) : 339-345.

Chapitre 1

Instrumentation pour l'imagerie thermique

Il existe un très grand nombre de techniques permettant de réaliser des mesures de températures ou de conductivités thermiques à des échelles micro- et nanométriques. Dans ce chapitre, je présenterai les plus importantes ou encore celles qui ont été utilisées pendant ma thèse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux techniques de mesure sans contact qui possèdent de nombreux avantages comme par exemple leur simplicité d'utilisation mais sont généralement limitées en résolution latérale puisqu'elles analysent le champ lointain pour connaître les propriétés thermiques des échantillons observés et sont donc limitées par la diffraction.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous décrirons les techniques utilisant une sonde locale à balayage comme capteur de température. Ces techniques, dérivées de l'AFM (microscope à force atomique) permettent de mesurer les propriétés thermiques d'une surface avec une grande résolution latérale, typiquement inférieure au micron.

1.1 Technique sans contacts

Dans un premier temps, deux techniques de mesure de température sans contact seront présentées, la thermoréfectance et la thermographie infrarouge. La ther-

moréfectance est très utilisée pour l'observation de circuits microélectroniques et a été utile pendant cette thèse pour comparer les mesures faites avec notre SThM à pointe fluorescente. La thermographie infrarouge est une technique très utilisée car sa plage de détection de température (50 K à plus de 6000 K) est bien supérieure à l'ensemble des autres techniques sans contact, cependant elle a le désavantage d'avoir une résolution spatiale limitée.

1.1.1 Thermoréfectance

Le développement des techniques de thermoréfectance date des années 1970-80 [1]. Le principe fondamental de la thermoréfectance est d'analyser la réflexion d'une onde lumineuse sur un échantillon pour en déduire ses propriétés thermiques. En effet, la réflexion sur une surface modifie l'amplitude et la phase de l'onde optique. Ces modifications sont riches en information et sont fonction de la température de la surface étudiée. Les variations de réflectivité d'une surface, en fonction de la température, peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$R(T) = (R_0 + \Delta R(T)).e^{i(\varphi_0 + \Delta\varphi(T))} \quad (1.1)$$

La grandeur $\Delta\varphi(T)$ qui traduit les variations de phase de l'onde optique, est liée aux dilatations des différentes couches de matériaux composant l'échantillon mais aussi aux modifications des propriétés optiques des matériaux sondés. Les variations d'amplitude sont quant à elles, uniquement liées à la modification de la permittivité ϵ de l'élément sondé dans l'échantillon. En première approximation, les variations de R avec la température peuvent être considérées comme linéaires : $\Delta R = \frac{\partial R}{\partial T} \cdot \Delta T$. Il faut alors déterminer la longueur d'onde qui permet d'obtenir la meilleure sensibilité. Pour cela, il faut que le paramètre $\frac{\partial R}{\partial T}$ soit le plus grand possible. Dans le cas de l'aluminium, nous montrons sur la figure 1.1, que la longueur d'onde adéquate est de 530nm. En effet, la permittivité ϵ et donc l'indice n des matériaux dépendent fortement de la longueur d'onde utilisée. Il est alors souvent nécessaire d'effectuer une étude spectroscopique pour déterminer la zone donnant la meilleure sensibilité.

Comme on peut le voir sur la figure 1.1, les variations du coefficient $\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial T}$ sont de l'ordre¹ de 10^{-3} à $10^{-5} K^{-1}$. Ces variations étant faibles, elles nécessitent

1. pour la grande majorité des solides

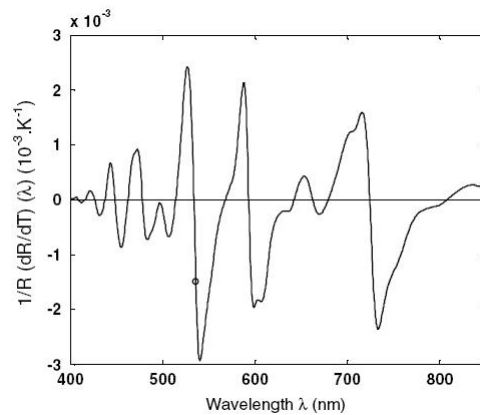


FIGURE 1.1 – Spectre de Thermoréfectance d'un circuit micro-électronique en aluminium passivé pour tout le spectre visible [2]

l'utilisation de techniques de mesure très précises et à très faible bruit.

1.1.1.1 Mesure à l'aide d'une détection synchrone

L'instabilité de l'intensité lumineuse des sources usuelles rend difficile l'observation des petites variations du coefficient de réflexion avec la température. Il est donc difficile d'observer les variations de R en régime continu. Une alternative consiste à échauffer le circuit à une fréquence F connue en l'alimentant avec un courant alternatif. L'utilisation d'un détecteur unique couplé à une détection synchrone permet d'obtenir des sensibilités de $\Delta R/R$ de l'ordre de 10^{-6} . Toutefois la détection unique impose un balayage de l'échantillon qui est souvent très long. Récemment, l'utilisation de miroirs galvanométriques [3] a permis une amélioration importante de la vitesse d'acquisition, sans perte de sensibilité importante ($\Delta R/R \approx 10^{-5}$).

1.1.1.2 Mesure par CCD

L'utilisation d'une caméra CCD comme le montre la figure 1.2 permet de diminuer le temps d'acquisition en obtenant une image plein champ des échantillons ce qui permet de se passer du balayage de l'échantillon. Cependant le rapport signal à bruit est généralement inférieur ($\Delta R/R \approx 10^{-4}$) à celui des techniques utilisant une détection synchrone. Mais l'intérêt majeur des techniques CCD est probablement de permettre l'utilisation de sources non cohérentes spatialement et donc de

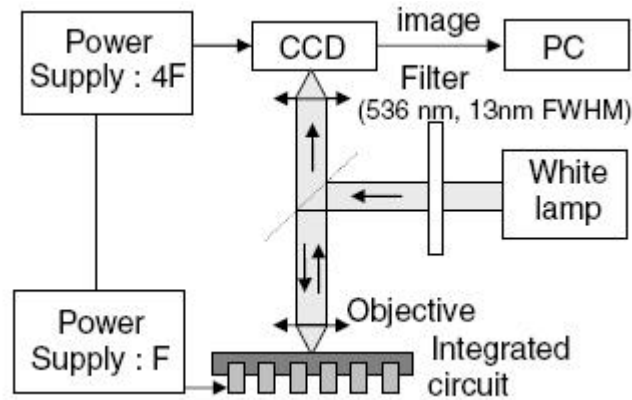


FIGURE 1.2 – Dispositif expérimental de Thermoréfectance [2]

rendre accessible l'ensemble du spectre lumineux en utilisant des lampes à filaments ou encore des diodes électroluminescentes. Pour améliorer le rapport signal à bruit, on peut utiliser une méthode dite "4 images" qui consiste à déclencher la caméra à une fréquence quatre fois supérieure à la fréquence d'échauffement de manière à échantillonner la modulation de réflectivité (voir figure 1.2). Un traitement informatique permet de visualiser les variations locales de température et des variations relatives de R de l'ordre de 10^{-5} en quelques minutes.

1.1.1.3 Intérêt et limitation de la thermoréfectance

Un des intérêts essentiels de la thermoréfectance est son coût relativement faible, qui s'ajoute à un dispositif simple et rapide à utiliser. Elle permet de réaliser des images thermiques plein champ avec des temps d'acquisitions relativement faibles. La thermoréfectance est très utile pour observer des circuits micro-électroniques [4, 5, 6] comme le montre les images de la figure 1.3.

Cependant la résolution spatiale des images thermiques obtenues reste limitée par la diffraction :

$$\Delta x = 1.22\lambda/2.O.N. \quad (1.2)$$

Où Δx est la distance minimale entre deux objets ponctuels distinguables, λ la longueur d'onde d'observation et O.N. l'ouverture numérique de l'instrument d'optique utilisé.

L'utilisation de sources ultra-violettes permet d'améliorer la résolution qui peut alors atteindre 200 nm. Cependant les couches de passivation des circuits micro-électroniques sont souvent fortement absorbantes à ces longueurs d'ondes, ce qui limite l'observation des variations thermiques à la surface des couches de passivation. Une alternative consiste à augmenter l'ouverture numérique. En effet l'imagerie de microcircuits à travers le silicium impose de travailler dans la gamme de transparence de ce dernier (c'est-à-dire $\lambda \geq 1.1 \mu m$) la seule possibilité est alors d'augmenter l'ouverture numérique du dispositif de mesure. Cela peut être fait à l'aide de lentilles dont l'indice est le même que celui du substrat [6]. Ces lentilles sont dites à immersion solide. L'angle de collection est alors fortement augmenté grâce à un indice du silicium très fort ($n_{si} = 3.5$) dans le proche infrarouge. La figure 1.3.b présente l'image thermique d'un circuit micro-électronique. La résolution le long de la ligne pointillée est estimée à 440nm ce qui correspond à une ouverture numérique $O.N. = 2.36$ à la longueur d'onde 1.7 μm .

Comme nous venons de le voir, la thermoréfectance permet l'observation d'échauffements dans des micro-circuits possédant éventuellement des couches de passivation. Cependant la détermination des coefficients de thermoréfectance $\frac{\partial R}{\partial T}$ reste un problème important de la technique. En effet, ceux-ci dépendent du dispositif utilisé pour l'observation comme par exemple de l'ouverture numérique des objectifs, mais aussi des variations d'épaisseur des différentes couches de passivation de l'échantillon. Cela impose une calibration particulière pour chaque échantillon étudié.

1.1.2 Thermographe infrarouge

1.1.2.1 Théorie et aspect pratique

La technique de thermométrie infrarouge repose sur l'analyse du rayonnement thermique. Ce rayonnement s'étend des ultra-violets aux infra-rouges entre approximativement 100 nm et 100 μm et suit globalement la loi de Planck sur l'émission du corps noir :

$$E = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp(hc/\lambda kT) - 1)} (W/m^3) \quad (1.3)$$

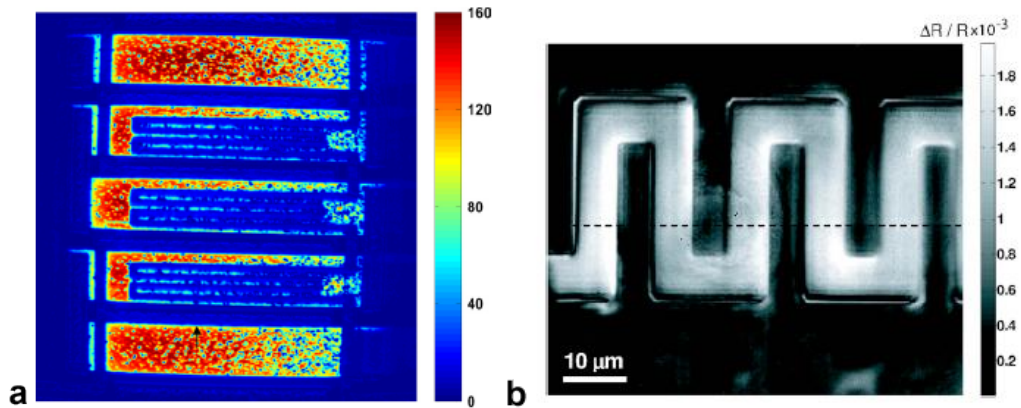


FIGURE 1.3 – (a) Image thermique ($90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$) de résistances intégrées de polysilicium soumises un courant de $V_{pp}=20 \text{ V}$ et de modulation de 7.5 Hz et observées à la longueur d’onde 536 nm [2] (b) Image thermique d’une résistance en or dissipant 609 mW de puissance crête, la résolution latérale le long de la ligne noire est de 440 nm [6]

La détection et l’analyse de ce rayonnement permet de déterminer la température d’éléments allant de 50 K à plus de 6000 K comme le montre la figure 1.4. La longueur d’onde du maximum d’émission suit une loi appelée loi de Wien (figure 1.4)

$$\lambda_{max}(\mu\text{m}) = \frac{2898}{T} \quad (1.4)$$

Cette loi relie la longueur d’onde “idéale” d’observation à la température du corps à mesurer. Par exemple, les longueurs d’onde autour de $10 \mu\text{m}$ sont adaptées à l’observation des corps vers 300 K alors que l’observation de corps plus chauds comme les lampes à filament se fait dans l’infrarouge proche.

Les avantages de la thermographie infrarouge sont nombreux. Elle est tout d’abord facile d’utilisation et il existe de nombreux appareils commerciaux qui permettent une interprétation rapide et précise du rayonnement thermique. Les mesures de température réalisées ont une bonne précision comprise entre 0.1 K et 1 K . Toutefois il existe quelques problèmes inhérents à la technique comme :

- Sa résolution limitée liée aux longueurs d’ondes utilisées pour la mesure. On utilise souvent la courbe MRTD² qui caractérise le lien entre la résolution spatiale et la précision en température et qui est propre à une caméra donnée.

2. De l’anglais “Minimum Resolvable Temperature Difference”

- Le rayonnement thermique des objets observés est souvent différent du rayonnement du corps noir théorique. On définit alors l'émissivité comme le rapport entre l'émission infra-rouge d'un corps et celle du corps noir de même température. L'émissivité dépend fortement de la nature du matériau observé, de la plage de longueurs d'ondes utilisée pour l'observation ou encore de la géométrie de l'échantillon. Il est donc nécessaire de connaître l'émissivité d'un corps avec une grande précision avant d'effectuer une mesure de température par thermographie infra-rouge.

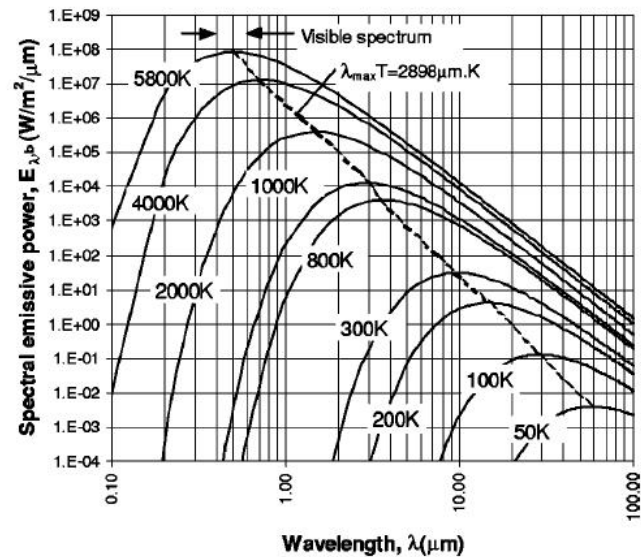


FIGURE 1.4 – Distribution de Planck, spectre d'émission du corps noir à différentes températures.

1.2 Techniques par sondes locales

Les mesures de température par sonde locale (S_{Th}M³) sont plus récentes que les techniques de mesure sans contact. Elles ont été développées avec la découverte du microscope à force atomique (AFM) à partir de 1985 [7]. La première utilisation d'un thermocouple avec des dimensions nano-métriques a été réalisée par Williams et Wickamasinghe en 1986 [8], le thermocouple était alors utilisé pour asservir la distance entre la pointe et l'échantillon et non pour mesurer la température des échantillons observés. Cette technique de régulation de la distance pointe-surface,

3. S_{Th}M, pour Scanning Thermal Microscopy.

a été abandonnée au profit de techniques comme l'AFM ou encore le microscope à effet tunnel (STM) aux résolutions spatiales bien supérieures.

De manière générale, les techniques de mesures thermiques par sondes locales possèdent un atout très important par rapport aux autres techniques de thermométrie : elles ont des résolutions spatiales très grandes qui permettent des observations très précises d'échantillons nano-structurés [9, 10, 11, 12]. Dans la section suivante, nous décrirons les deux techniques principales de sondes locales permettant de réaliser des mesures thermiques. Tout d'abord, nous étudierons les sondes à thermocouples dont le développement a permis entre autres l'observation de l'échauffement de nanostructures aussi petites que des nanotubes de carbone [13]. Puis nous décrirons les pointes thermorésistives comme par exemple les pointes de Wollaston.

1.2.1 Les sondes locales à thermocouples

1.2.1.1 L'effet Seebeck

Les sondes à thermocouple utilisent l'effet Seebeck pour traduire les variations de température des échantillons observés en variations de courant électrique. L'effet Seebeck se produit lorsque l'on réalise une jonction entre deux métaux différents. Si la jonction est chauffée, il se crée alors une tension électrique entre les deux métaux qui est fonction de la température de la jonction et de la nature des deux métaux. L'effet Seebeck est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge au sein du matériau. En pratique, le coefficient Seebeck ne peut être mesuré que pour un couple de matériaux. Il est donc nécessaire de disposer d'une référence et historiquement le plomb a été choisi pour la mesure des coefficients des autres métaux [14].

Cependant il faut noter que les films minces métalliques déposés pour réaliser les jonctions thermocouples ont souvent des coefficients Seebeck inférieurs aux coefficients des matériaux massifs purs. Les effets de confinement des porteurs de charges ou encore les variations de structure et de pureté des métaux utilisés peuvent être à l'origine de ces variations [6] qui affectent les sondes locales à thermocouple.

1.2.1.2 Types de sondes locales à thermocouple

Les sondes locales à thermocouples présentent de nombreux avantages par rapport aux autres techniques comme par exemple leur robustesse ou encore leur précision en température qui est de l'ordre du milliKelvin.

Il existe deux types de dispositifs :

- Les sondes locales pour lesquelles les deux métaux du thermocouple forment la pointe afm comme le montre la figure 1.5.a. Elles sont dites “stand alone”. Elles ont été développées dans les années 1990 et permettaient d'atteindre des résolutions inférieures au micron à l'aide de jonctions composées de chromel et d'alumel [16].
- Les sondes locales pour lesquelles les deux métaux sont déposés sur des pointes en silicium [9, 17] ou en Si_3N_4 [10] pour former le thermocouple (figure 1.5.b). Cette technique a permis de développer des thermocouples dont les résolutions sont proches de 50 nm. Les derniers développements de cette technique ont été l'ajout d'un micro élément chauffant dans la pointe pour minimiser les transferts thermiques et l'absorption du flux thermique de l'échantillon par la pointe [18]. De cette manière, le gradient de température à la surface de l'échantillon n'est pas trop perturbé par la prise de mesure.

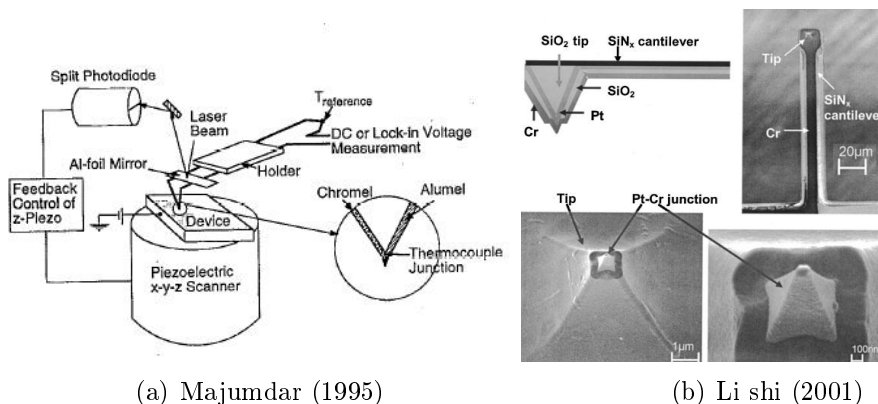


FIGURE 1.5 – Différents types de thermocouples.(a) Thermocouple filaire [16] (b) Thermocouple sur pointe de Silicium [9]

Ces techniques ont été développées pour étudier les propriétés thermiques de structures aux échelles nanométriques.

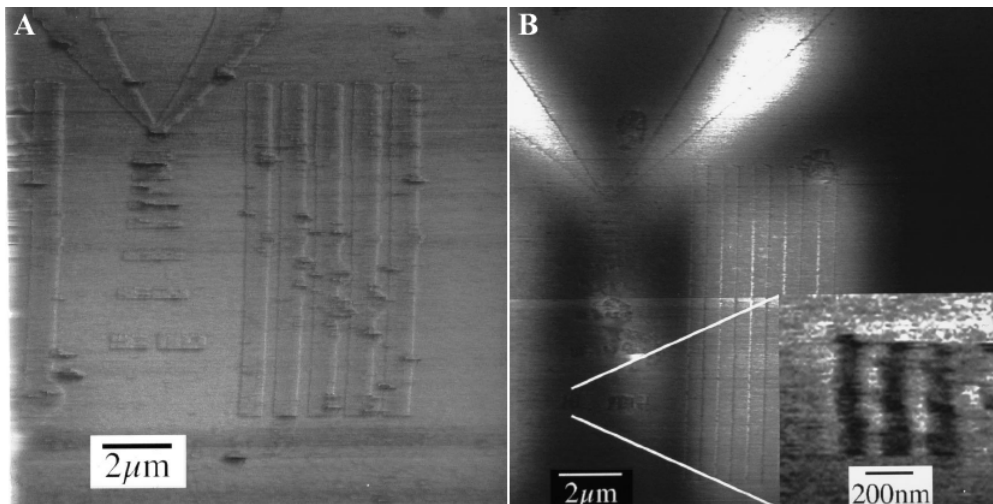


FIGURE 1.6 – (a) Image topographique d'un réseau d'or passivé par une couche de 30 nm d'aluminium (b) Image thermique du réseau chauffé par un laser à Argon (514 nm) de 10 mW de puissance à une fréquence de 1025 Hz. L'image est obtenue par démodulation du signal du thermocouple

1.2.1.3 Réalisations

En 1998, l'équipe de J. M. R. Weaver de l'université de Glasgow a observé un contraste de diffusivité thermique dans un réseau en or déposé sur un substrat de verre et passivé par une couche de 30 nm d'aluminium [10]. Le réseau dont le pas est compris entre 50 nm et 200 nm, est chauffé par un laser à argon à 514 nm de 10 mW à une fréquence de 1025 Hz. La figure 1.6.a représente la topographie de l'échantillon et la figure 1.6.b le signal provenant du thermocouple démodulé à l'aide d'une détection synchrone. L'encart de la figure b présente le contraste provenant de l'échauffement du réseau d'or par le laser à argon. L'or qui est cinq fois plus absorbant que l'aluminium à 514 nm s'échauffe plus fortement ce qui crée un contraste entre les deux matériaux. Les auteurs annoncent une résolution de 40 nm.

Plus récemment, l'équipe du professeur Majumdar de l'université de Berkeley en Californie a observé l'échauffement d'un nanotube de carbone multi-parois parcouru par un courant de 88 μ A [9]. En utilisant un thermocouple identique à celui de la figure 1.5.b, ils ont réussi l'observation d'un nanotube avec un diamètre d'une dizaine de nanomètres et ont montré que la résolution latérale de leur technique est d'environ 50 nm.

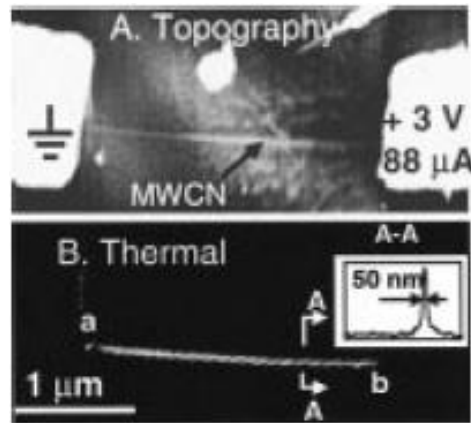


FIGURE 1.7 – Images (a) topographique et (b) thermique d'un nanotube de carbone multi-parois parcouru par un courant de $88 \mu\text{A}$. L'encart de la figure B montre une résolution spatiale du thermocouple de l'ordre de 50 nm.

1.2.2 Les pointes thermorésistives

Comme pour les sondes locales à thermocouple, il existe deux types de pointes thermorésistives. La première sonde a été développée par Dinwiddie en 1994 [19]. Elle utilise un métal résistif à base de platine ou un alliage de platine rhodié [20] comme par exemple les sondes commerciales “explorer” exploitées par la société “Veeco”. Comme le montre la figure 1.8.a, la sonde consiste en un filament de $5 \mu\text{m}$ de diamètre et de $200 \mu\text{m}$ de long. Elle est donc “stand alone” et possède une résolution qui est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [21]. La seconde est produite par le dépôt d'un élément thermorésistif à l'extrémité d'une pointe AFM (figure 1.8.b). Dans ce cas, la résolution est encore d'une centaine de nanomètres [22].

Dans les deux cas, la sonde fonctionne sur le même principe. La mesure de la température est réalisée par l'analyse des variations de tension aux bornes de la sonde pour un courant maintenu constant.

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. Cela permet notamment d'étudier les propriétés thermiques des matériaux [23, 24] pour différentes températures (mesure de conductivité thermique) ou encore de réaliser des échauffements nanométriques [12].

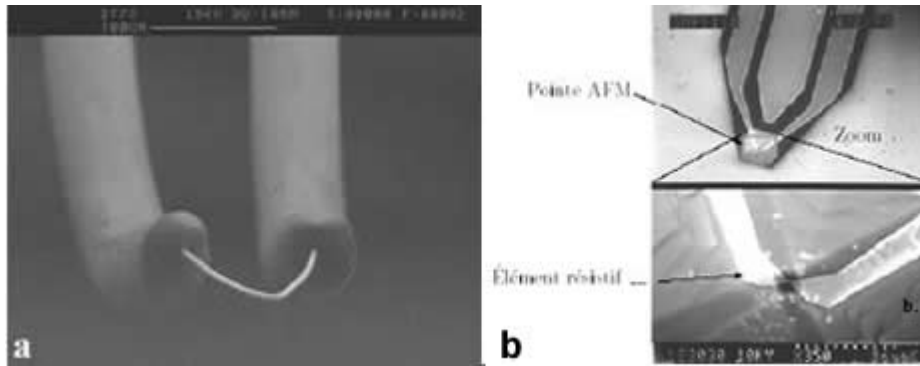


FIGURE 1.8 – (a) Image d’une pointe “explorer” [20], (b) Élément thermo-résistif sur une pointe AFM [22]

1.2.2.1 Méthode de mesure DC

Les pointes Wollaston permettent deux types de fonctionnement. Le plus courant est le mode actif . Pour ce mode, la sonde est alimentée par un courant continu qui fait augmenter sa température de T_0 à $T_{ref} = T_0 + \Delta T^{HC}$

ΔT^{HC} étant la température de la sonde échauffée hors contact. En contact, il y a un échange de flux thermique entre la pointe et l’échantillon qui amène la sonde à la température $T_{ref} + \Delta T_{échange}$. La grandeur $\Delta T_{échange}$ dépend des propriétés des échantillons observés [20], comme par exemple sa conductivité thermique

La détermination de la température se fait en mesurant les variations de la résistivité électrique de la sonde. Pour une grande plage de températures, les variations de la résistivité peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$R(T) = R(T_{ref})(1 + \alpha \cdot \Delta T_{échange}) \quad (1.5)$$

Le coefficient α est le coefficient de variation de la résistivité avec la température. Il dépend du matériau utilisé et a des valeurs généralement comprises entre 10^{-2} et $10^{-3} K^{-1}$. Une mesure précise de la tension électrique pour un courant d’entrée donné permet de déterminer la température en utilisant l’expression suivante :

$$U(T) = R(T_{ref})I_{ref}(1 + \alpha \cdot \Delta T_{échange}) \quad (1.6)$$

L’utilisation d’un pont de Wheatstone (figure 1.9) préalablement calibré, permet

de simplifier la mesure en annulant la partie continue de la tension électrique détectée.

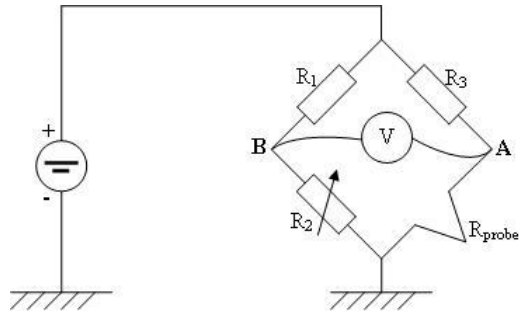


FIGURE 1.9 – Pont de Wheatstone avec une résistance ajustable pour calibrer la mesure de température.

On trouve alors :

$$\Delta T = \frac{U(T)}{\alpha R(T_{ref}) I_{ref}} \quad (1.7)$$

Il est important de remarquer qu'un compromis est à trouver entre un courant trop fort qui pourrait endommager la pointe ou fausser la mesure et une bonne sensibilité.

1.2.2.2 Méthode 3ω

Il est souvent intéressant d'utiliser une seconde méthode qui consiste à moduler le courant d'alimentation de la sonde sinusoïdalement. La puissance dissipée par effet Joule dissipée par la sonde sera alors de [25] :

$$P_{Joule} = RI(t)^2 = RI_0(1 + \cos(2\omega t)) \quad (1.8)$$

La partie sinusoïdale de la puissance est à la fréquence 2ω ce qui entraîne une harmonique à la fréquence 2ω pour la température.

$$T = T_0 + T_{DC} + T_{2\omega} \cos(2\omega t + \phi_{2\omega}) \quad (1.9)$$

La tension aux bornes de la sonde peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$U = R(t)I(t)$$

$$\begin{cases} U = R_0 I_0 [(1 + \alpha T_{DC}) \cos(\omega t) + \frac{\alpha}{2} T_{2\omega} \cos(\omega t - \phi_{2\omega})] \\ + \frac{R_0 I_0}{2} \alpha T_{2\omega} \cos(3\omega t + \phi_{2\omega}) \end{cases} \quad (1.10)$$

On observe que la troisième harmonique de la tension est proportionnelle à $T_{2\omega}$, ce qui permet de connaître directement la valeur de la modulation de température par lecture de la tension à 3ω . Ceci a notamment permis d'observer les variations de conductivité thermique d'élément comme le titane ou le scandium [25] avec une résolution de l'ordre de 600nm comme le montre la figure 1.10. Le contraste des images à 3ω correspond à des conductivités thermiques $\lambda_s = 15.8W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le scandium et de $\lambda_s = 21.9W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le titane.

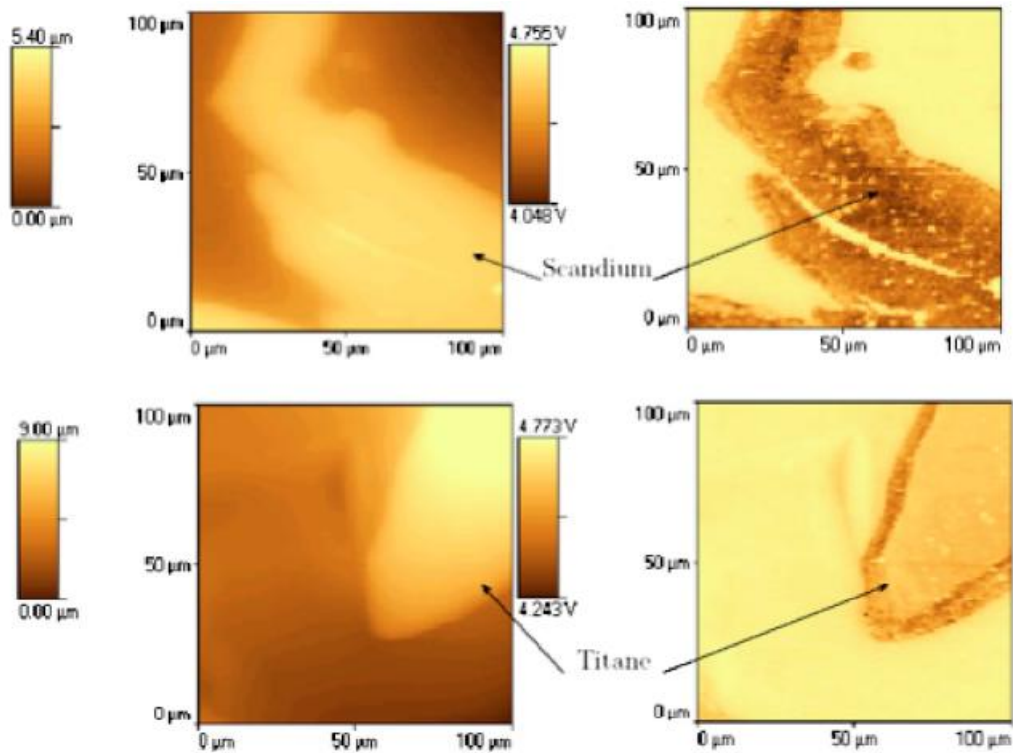


FIGURE 1.10 – images topographique (à droite) et images à 3ω (à gauche) de dépôt de scandium et de titane sur une résine à faible conductivité thermique [25]

1.2.3 Avantages et inconvénients des thermocouples et des sondes thermorésistives.

Les SThM précédemment décrits présentent des avantages et des inconvénients. Les sondes à thermocouple ont permis d'obtenir des résolutions latérale thermique excellentes (de l'ordre de 50 nm) et leur précision en température est inférieure au degré. Cependant ces sondes sont difficiles à fabriquer et, pour le moment, elles ne sont pas commercialisées. Si dans un futur proche, elles devaient l'être, leur coût serait sans doute exorbitant.

Les sondes thermorésistives commerciales ne sont fiables que dans le cas d'échantillons plats. Leur taille, et notamment le diamètre de 5 μm du fil de platine empêche toute caractérisation de dispositifs fortement nanostructurés et présentant des variations de hauteur importante.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire la technique que nous avons développée ces dernières années. Elle consiste à utiliser une petite particule fluorescente comme capteur de température.

Bibliographie

- [1] Rosencwaig, A., J. Opsal, W. L., Smith, D. L. Willenborg, (1985). "Detection of Thermal Waves through Optical Reflectance." *Applied Physics Letters* 46(11) : 1013-1015.
- [2] Tessier, G., M. L., Polignano, S., Pavageau, C., Filloy, D., Fournier, F., Cerutti, I., Mica, (2006). "Thermoreflectance temperature imaging of integrated circuits : calibration technique and quantitative comparison with integrated sensors and simulations." *Journal of Physics D : Applied Physics* 39(19) : 4159-4166.
- [3] Grauby, S., A., Salhi, J. M., Rampnoux, H., Michel, W., Claeys, S., Dilhaire, (2007). "Laser scanning thermoreflectance imaging system using galvanometric mirrors for temperature measurements of microelectronic devices." *Review of Scientific Instruments* 78(7) : 074902-8.
- [4] Tessier, G., S., Hole, D., Fournier, (2001). "Quantitative thermal imaging by synchronous thermoreflectance with optimized illumination wavelengths." *Applied Physics Letters* 78(16) : 2267-2269.
- [5] Tessier, G., et al. (2005). "High resolution thermoreflectance imaging on transistor arrays with defect-induced leakage." *J. Physique IV* : 125 423-5.
- [6] Tessier, G., M., Bardoux, C., Boué, C., Filloy, D., Fournier, (2007). "Back side thermal imaging of integrated circuits at high spatial resolution." *Applied Physics Letters* 90 : 1112.
- [7] Binnig, G., and H. Rohrer (1985). "Scanning tunneling microscopy." *Surface Science* 152-153(Part 1) : 17-26.
- [8] Williams, C. C., and H. K. Wickramasinghe (1986). "Scanning thermal profiler." *Applied Physics Letters* 49(23) : 1587-1589.

- [9] Shi, L., O., Kwon, A. C., Miner, A., Majumdar, (2001). "Design and batch fabrication of probes for sub-100 nm scanning thermal microscopy." *Microelectromechanical Systems, Journal of* 10(3) : 370-378.
- [10] Mills, G., H., Zhou, A., Midha, L., Donaldson, J. M. R., Weaver, (1998). "Scanning thermal microscopy using batch fabricated thermocouple probes." *Applied Physics Letters* 72(22) : 2900-2902.
- [11] Majumdar, A., J. P., Carrejo, J., Lai, (1993). "Thermal imaging using the atomic force microscope." *Applied Physics Letters* 62(20) : 2501-2503.
- [12] Lefèvre, S., S., Volz, P. O., Chapuis, (2006). "Nanoscale heat transfer at contact between a hot tip and a substrate." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49(1-2) : 251-258.
- [13] Shi, L., S., Plyasunov, A., Bachtold, P. L., McEuen, A., Majumdar, (2000). "Scanning thermal microscopy of carbon nanotubes using batch-fabricated probes." *Applied Physics Letters* 77(26) : 4295-4297.
- [14] Sarro, P. M., A. W. V., Herwaarden. (1986). "Thermal sensors based on the seebeck effect." *Sensors and Actuators*, 10 : 321-346.
- [15] Shi, L., (2001). "Mesoscopic Thermophysical Measurements of Microstructures and Carbon Nanotubes." Ph D Thesis, University of California, Berkeley.
- [16] Majumdar, A., J., Lai, M., Chandrachood, O., Nakabeppu, Y., Wu, Z., Shi, (1995). "Thermal imaging by atomic force microscopy using thermocouple cantilever probes." *Review of Scientific Instruments* 66(6) : 3584-3592.
- [17] Lee, D. W., T. Ono, et al. (2002). "Fabrication of thermal microprobes with a sub-100 nm metal-to-metal junction." *Nanotechnology* 13 : 29-32.
- [18] Nakabeppu, O. and T. Suzuki (2002). "Microscale temperature measurement by scanning thermal microscopy." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 69(3) : 727-737.
- [19] Dinwiddie, R.B., R.J. Pylkki, P.E. West (1994). "Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal probe, in thermal conductivity." Technomic Publishing Co., Lancaster, PA 22 : 668-677
- [20] Chapuis, P. O., (2007). "Contribution à l'étude des transferts thermiques à l'échelle nanométrique : interaction pointe surface." Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris.
- [21] Rangelow, I. W., T., Gotszalk, N., Abedinov, P., Grabiec, K., Edinger, (2001). "Thermal nano-probe." *Microelectronic Engineering* 57-58 : 737-748.

- [22] David, L., (2006). "Développement de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces, Application aux céramique pour le nucléaire." Thèse de doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon.
- [23] Hammiche, A., M., Reading, H. M., Pollock, M., Song, D. J., Hourston, (1996). "Localized thermal analysis using a miniaturized resistive probe." *Review of Scientific Instruments* 67(12) : 4268-4274.
- [24] Price, D. M., M., Reading, A., Hammiche, H. M., Pollock, (1999). "Microthermal analysis : scanning thermal microscopy and localised thermal analysis." *International Journal of Pharmaceutics* 192(1) : 85-96.
- [25] Lefevre, S. and S. Volz (2005). " 3ω scanning thermal microscope." *Review of Scientific Instruments* 76(3) : 033701-6.

Chapitre 2

SThM par pointe fluorescente

Nous avons présenté dans le chapitre précédent les principales techniques utilisées en imagerie thermique. Certaines méthodes sont des méthodes optiques, d'autres sont basées sur des mesures électriques.

Il existe une autre méthode optique permettant de visualiser un changement de température : la fluorescence.

La fluorescence est un effet qui dépend fortement de la température, nous avons donc décidé d'utiliser un petit objet fluorescent comme capteur de température. Dans un premier temps, je présenterai un certain nombre de matériaux fluorescents qui ont été utilisés pour réaliser des mesures de températures. Puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux matériaux codopés Yb^{3+}/Er^{3+} que nous avons utilisés pour réaliser des cartographies thermiques. Enfin nous décrirons notre microscope SThM utilisant une particule fluorescente fixée à l'extrémité d'une pointe comme capteur de température.

2.1 Les processus de fluorescence

La luminescence est un processus d'émission de lumière après absorption d'énergie par différents matériaux organiques ou inorganiques. On peut la décomposer en deux processus : la fluorescence pour les processus rapides (10^{-10} s à 10^{-6} s) et la phosphorescence pour les phénomènes plus lents (10^{-5} s à 1 s). L'absorption d'énergie par les matériaux ou encore l'excitation de ceux-ci peut être faite

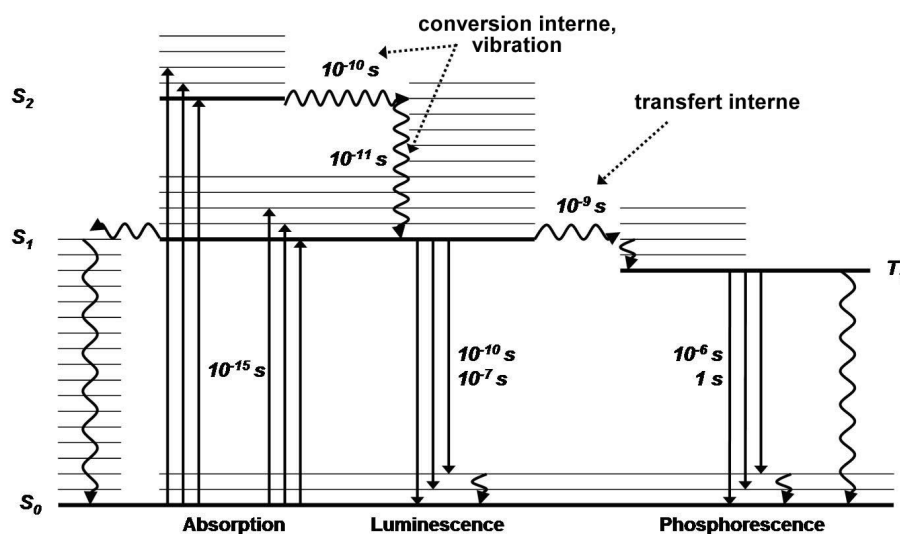


FIGURE 2.1 – Diagramme de Jablonski décrivant les différents types de recombinaison dans les matériaux luminescents.

de diverses manières : électriquement pour les diodes électroluminescentes, chimiquement comme par exemple pour la réaction d'oxydo-réduction du luminol sur un hydroxyde, on parle alors de chimiluminescence ou encore de bioluminescence lorsque la lumière est produite par un organisme biologique.

Le diagramme de Jablonski de la figure 2.1 décrit les différentes étapes du processus d'excitation et de relaxation d'une molécule. Le processus de luminescence se compose principalement de trois étapes :

1. L'absorption d'énergie amène la molécule du niveau fondamental S_0 à un état excité S_2 . L'excitation est très rapide, de l'ordre de 10^{-15} seconde.
2. Des vibrations intra-moléculaires très rapides permettent la relaxation du niveau S_2 vers le niveau S_1 . La relaxation de S_2 à S_1 dure entre 10^{-12} et 10^{-10} seconde.
3. Enfin, une fois dans l'état S_1 , la molécule peut retourner à l'état S_0 par un processus de fluorescence rapide (10^{-10} à 10^{-6} sec.) ou peut utiliser un état triplet T_1 pour revenir à l'état fondamental, c'est le processus de phosphorescence qui est beaucoup plus long (10^{-5} à 1 sec.). En toute rigueur, toutes les transitions entre niveaux ne sont pas possibles. Les lois de la mécanique quantiques (loi de spin, règle de Laporte ...) interdisent certaines transitions entre orbitales. Les transitions permises ont des temps de vie très

courts, ce sont les processus de fluorescence. Cependant les transitions interdites peuvent être partiellement autorisées grâce à l'influence d'éléments extérieurs comme par exemple le champ cristallin du matériau hôte. Ces transitions ont des temps de vie plus longs, ce sont les processus de phosphorescence.

Les matériaux fluorescents ont des efficacités de fluorescence très variables, allant de quelques % à plus de 90 % pour certains matériaux. Pour comprendre d'où proviennent ces variations, on utilise deux grandeurs qui les caractérisent :

- Sa section efficace d'absorption, qui représente l'aire "effective" d'absorption des photons par la molécule, et varie entre 10^{-15} et 10^{-20} cm^2 pour les processus linéaires. Cette grandeur caractérise la capacité des molécules à absorber les photons incidents
- Le rendement quantique c'est à dire le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés par le matériau, il peut atteindre 0.8 pour certaines molécules. Cette grandeur caractérise l'émission des photons par la molécule.

2.2 Matériaux fluorescents utilisés en imagerie thermique

2.2.1 Influence de la température sur la luminescence des matériaux

La température peut changer fortement l'ensemble des interactions entre la lumière et la matière. Elle peut modifier par exemple la section efficace d'absorption ou les taux de recombinaisons et de transferts entre niveaux ou encore les durées de vie des états excités. Certains matériaux comme les boîtes quantiques semi-conductrices (quantum dots) sont très sensibles à la température, leur longueur d'onde de fluorescence ainsi que leur largeur spectrale varient fortement avec la température.

De manière générale, l'augmentation de température induit des vibrations des réseaux cristallins ou des molécules. Ces vibrations sont appelées des phonons. Elles

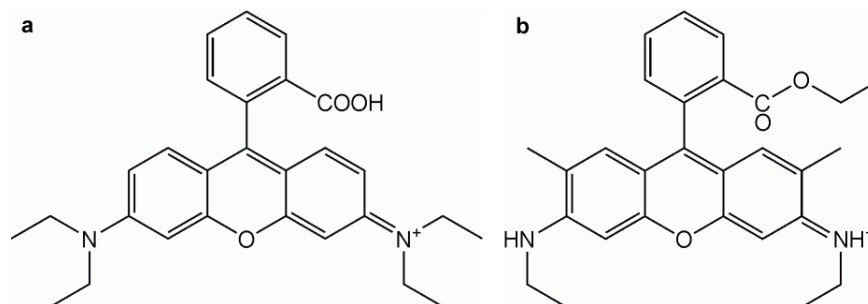


FIGURE 2.2 – Composition des molécules de (a) Rhodamine B, (b) Rhodamine 6G.

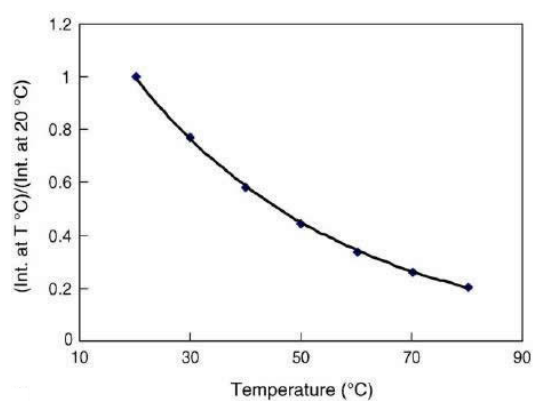


FIGURE 2.3 – Variation de l'intensité maximale de fluorescence de la rhodamine B avec la température entre 15°C et 75°C [2].

favorisent les transitions non-radiatives qui diminuent la fluorescence des matériaux et elles élargissent les transitions optiques. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons décrire plus en détail l'influence de la température sur deux fluorophores très utilisés comme capteur de température, la rhodamine et les boîtes quantiques semi-conductrices.

2.2.2 La rhodamine

La rhodamine est un composé très employé en imagerie par fluorescence et en imagerie thermique. Il en existe de nombreuses variantes comme la rhodamine B et 6G (figure 2.2). La rhodamine B est utilisée en imagerie thermique parce qu'elle possède une forte fluorescence avec un très bon rendement quantique pouvant atteindre plus de 80 % [1] à température ambiante.

Elle absorbe principalement dans le vert autour de 550 nm et possède une forte

luminescence orange vers 600 nm. Enfin la rhodamine est très sensible à la température puisque une augmentation de 20°C à 80°C lui fait perdre 80% de son intensité (soit approximativement 1% à 2% par degré, voir figure 2.3). La baisse de fluorescence observée lorsque la température augmente s'explique par le dépeuplement du niveau excité vers un autre niveau à partir duquel des transitions non-radiatives ont lieu. Une autre origine des variations de fluorescence de la rhodamine B avec la température est une transformation structurale de la molécule en une conformation qui émet moins de lumière, cette conformation est appelé TICT (Pour twisted intramolecular charge transfer) [3, 4]. Les molécules organiques comme la rhodamine sont intéressantes pour la thermométrie parce qu'elles sont très faciles à utiliser et supportent plusieurs cycles de montée en température avant de se dégrader, mais sont tout de même sensibles au photoblanchiment. Enfin elles sont faciles à manipuler aussi bien dans un milieu liquide que dans un milieu sec.

Comme le montre la figure 2.4, l'équipe de Christian Bergaud¹ a récemment réalisé la caractérisation thermique de nano-fils de 20 μm de long pour 500 nm de large et 50 nm d'épaisseur suspendus dans l'air au dessus d'un substrat en $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, à l'aide de la rhodamine B [5, 6]. Les images 2.4.c montrent la fluorescence de la rhodamine B suivant des profils longitudinaux et transversaux à la piste. Les courbes correspondent aux variations de fluorescence de la rhodamine B pour trois valeurs du courant électrique circulant à travers la piste (0.7 mA, 1.0 mA, 1.3 mA). Les images 2.4.d représentent les conversions en température des images précédentes. Les variations de fluorescence sont très nettes et permettent une détermination de la température avec une précision qui est de l'ordre du degré, la résolution latérale étant quant à elle, limitée par la diffraction est donc de l'ordre de 300 nm.

Les quantum dots présentent une alternative intéressante à la rhodamine, car ils sont eux aussi très sensibles à la température, possèdent un bon rendement quantique et des spectres de fluorescence variés qui facilitent leur détection.

1. Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, CNRS, Université de Toulouse

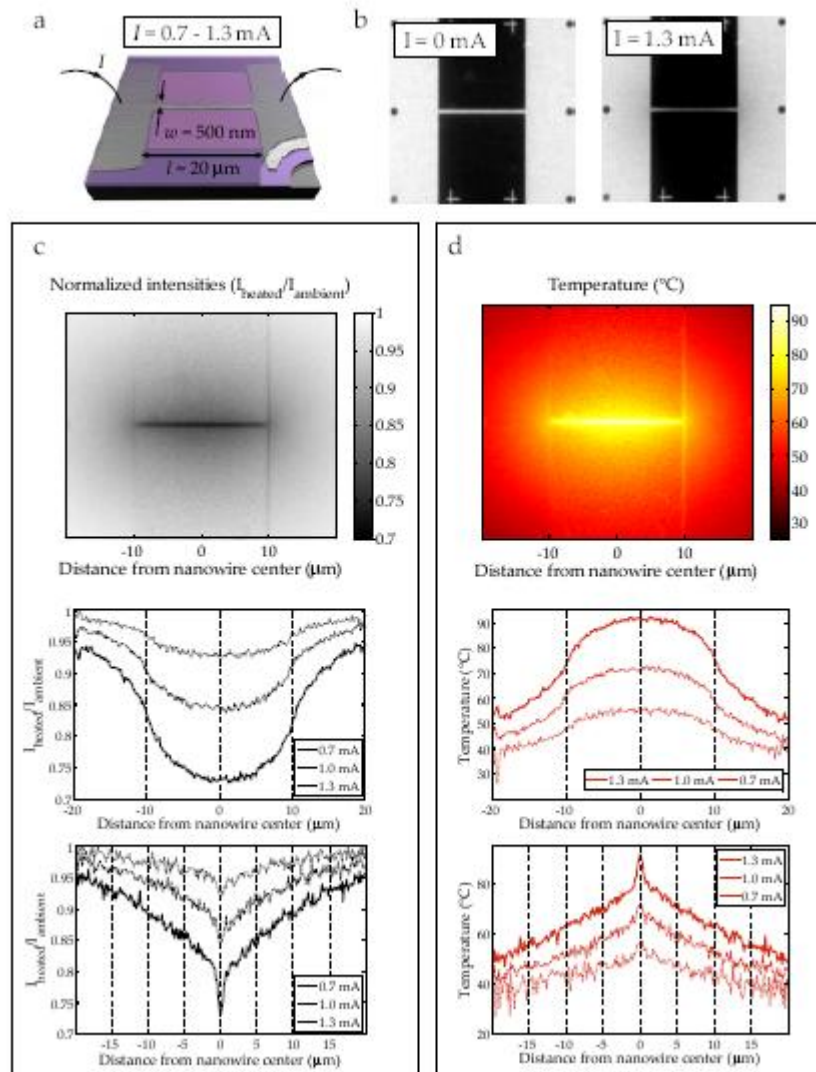


FIGURE 2.4 – Images et profils thermiques d’une piste de nickel sur une membrane de SiO_2/SiN_x suspendue [5]. (a) géométrie de la piste (b) image de fluorescence de la rhodamine à basse et haute température ($I=1.3 \text{ mA}$). (c) Image plein champ de l’intensité à chaud normalisée puis profils longitudinaux et transversaux à piste des intensités normalisées pour différents courants (0.7 mA , 1.0 mA , 1.3 mA). (d) conversion des images de fluorescence en température à l’aide de la normalisation de la figure 2.3a.

2.2.3 Les quantum dots

Les quantum dots ou boîtes quantiques ont connu un très fort développement ces dernières années et sont très utilisés en biologie [7, 8]. Suivant leur taille, ils possèdent des spectres de fluorescence allant du bleu à l’infrarouge. La fluorescence

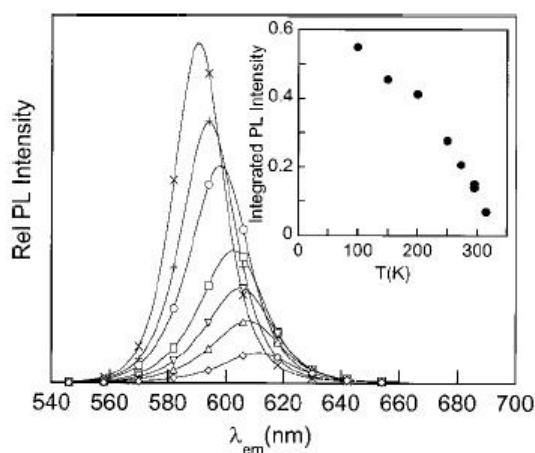


FIGURE 2.5 – Variation du spectre de photoluminescence de quantum dots *CdSe/ZnS* pour des températures allant de 100 K à 315 K [9].

de ces nanostructures varie fortement avec la température comme le montre la figure 2.5 [9]. On observe une diminution de la fluorescence d'environ $1\%/K$ entre 250 K et 315 K. La diminution d'intensité entre 250 K et 315 K étant due à l'augmentation des recombinaisons non-radiatives sur l'interface entre CdSe et ZnS.

On peut aussi remarquer un élargissement spectral de la raie d'émission et un décalage du pic d'émission vers les basses énergies. Cette dernière propriété a été récemment utilisée pour réaliser des cartographies de température le long de micro-fils d'aluminium de 1200 μm de long pour 40 μm de large et 0.1 μm d'épaisseur déposé sur un substrat de Pyrex comme l'illustre la figure 2.6 [10]. Cette technique nécessite l'utilisation d'un spectromètre pour mesurer le spectre des quantum dots le long de la piste. Elle reste toutefois limitée par la diffraction mais permet de s'affranchir de différentes dérives comme les variations d'intensité de fluorescence ou encore les dérives mécaniques du système souvent rencontrées à haute température.

Cependant le photo-blanchiment (bleaching) reste un problème important pour les quantum dots, ce qui les rend inutilisables pour des expériences nécessitant de longs temps d'intégration. Nous avons donc préféré utiliser des matériaux inorganiques codopés aux ions Yb^{3+}/Er^{3+} qui ne présentent pas ces problèmes.

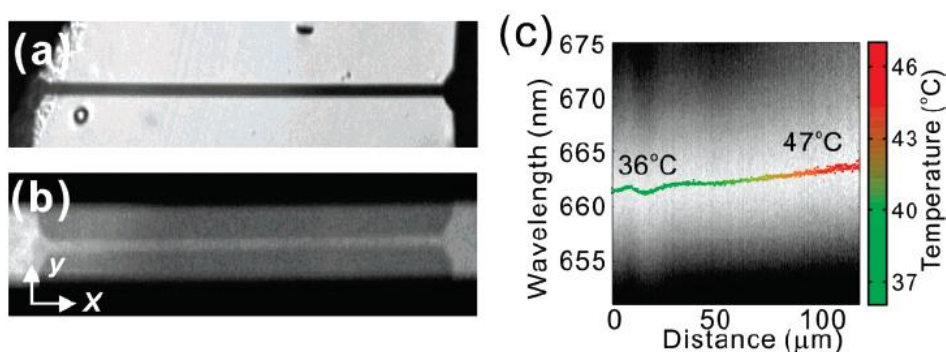
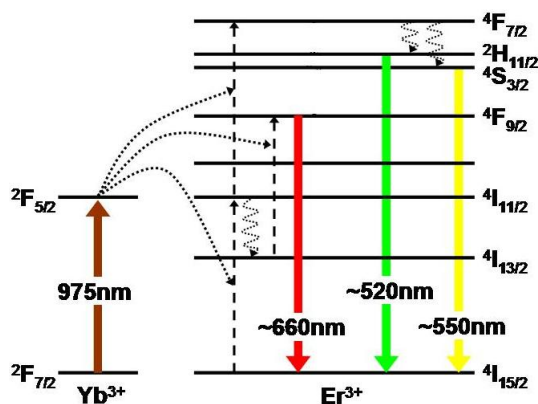


FIGURE 2.6 – (a) Image plein champ du micro-fil d’aluminium de 1200 μm de long pour 40 μm de large et 0.1 μm d’épaisseur déposé sur un substrat de Pyrex. (b) Image plein champ de la fluorescence des quantum dots de CdSe/ZnS déposés sur le micro-fil échauffé. (c) Étude spectrale de la fluorescence des quantum dots pour différentes positions le long du fil.

2.3 Principe de fonctionnement de la fluorescence par up-conversion dans les matériaux codopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Les matériaux codopés aux ions Er^{3+} et Yb^{3+} sont des matériaux phosphorescents bien connus car ils sont souvent utilisés dans les amplificateurs optiques [11] et sont donc très utiles à l’industrie des télécommunications. 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) [12, 13]. 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 une excitation dans le proche-infrarouge (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 des ions Yb^{3+} qui possèdent une large bande d’absorption autour de 980 nm. En effet, les ions Yb^{3+} possèdent un niveau intermédiaire (${}^2F_{5/2}$) comme le montre la figure 2.7 qui permet un “stockage” des photons absorbés. L’énergie est ensuite transmise aux ions Er^{3+} comme l’illustre la figure 2.7.

FIGURE 2.7 – Diagramme partiel d'énergie d'un matériau codopé Er^{3+} et Yb^{3+} .

2.4 Variation de la fluorescence avec la température

Cette section est consacrée dans un premier temps à l'étude théorique des relations qui existent entre la fluorescence des matériaux codopés aux ions Yb^{3+}/Er^{3+} et la température. Comme je l'ai rappelé au paragraphe 2.2.1, la température modifie un grand nombre de paramètres liés à la fluorescence comme l'intensité des différents pics, les taux de recombinaisons [14], ou encore les transferts énergétiques entre les ions constituant la particule [15]. Nous verrons quels sont les facteurs qui affectent la fluorescence des matériaux que nous avons utilisés.

Puis, je présenterai les différentes calibrations que nous avons réalisées sur des particules de verres fluorés et des nano-particules de PbF_2 codopés aux ions Yb^{3+}/Er^{3+} . Ces calibrations nous ont permis de relier avec précision la fluorescence des matériaux que nous avons utilisés dans notre dispositif de SThM avec la température. Enfin nous avons vérifié l'influence de certains facteurs comme la taille des particules ou la puissance d'excitation, sur la mesure de température.

2.4.1 Loi de Boltzmann

Comme le montre la figure 2.7, les niveaux $⁴S_{3/2}$ et $²H_{11/2}$ sont très proches et les pics de fluorescence qui leur sont associés sont localisés à 520 nm et 550 nm (figure 2.8). Cette proximité énergétique entre les deux niveaux facilite le passage des électrons de l'un à l'autre, lorsque ces derniers sont excités par une source

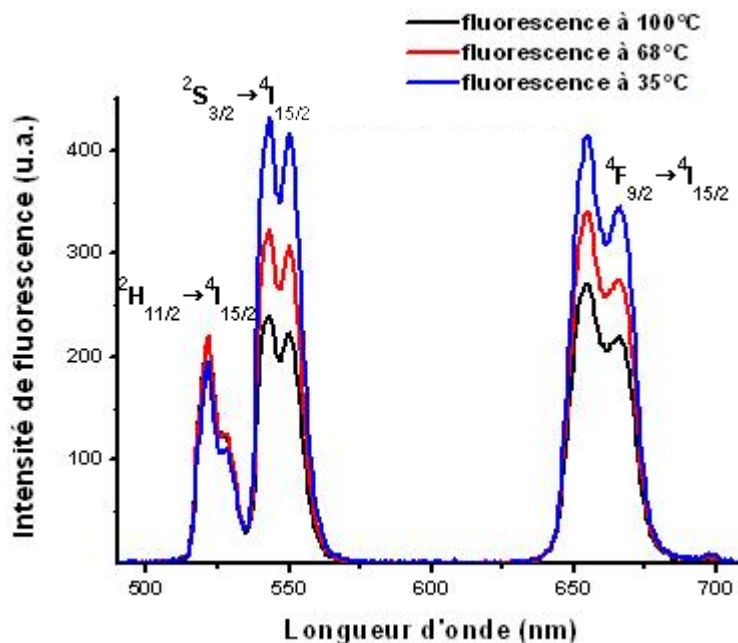


FIGURE 2.8 – Spectres de fluorescence d’une particule de verre fluoré codopé Er^{3+} et Yb^{3+} (type Zbyban) pour trois températures 35°C, 68°C et 100°C.

extérieure comme l’agitation thermique de la particule. Il se crée alors un équilibre qui lie la population des différents niveaux et la température. La répartition des populations entre les différents niveaux suit une loi du type de Boltzmann et les populations peuvent être décrites de la manière suivante [16, 17] :

$$\begin{cases} N_{520} = N \cdot \frac{g_{520} \cdot \exp\left(-\frac{E_{520}}{k \cdot T}\right)}{Z} \\ N_{550} = N \cdot \frac{g_{550} \cdot \exp\left(-\frac{E_{550}}{k \cdot T}\right)}{Z} \end{cases} \quad (2.1)$$

N est le nombre total d’électrons du système. E_{520} et E_{550} sont les énergies respectives des niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$, k est la constante de Boltzmann. g_{520} et g_{550} sont les dégénérescences des niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$, c’est à dire le nombre d’état possédant les énergies E_{520} et E_{550} . $Z = \sum_j g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{k \cdot T}\right)$ est appelé la fonction de partition du système ($j = 520$ ou 550).

Le rapport des populations entre les deux niveaux prend donc l’expression suivante :

$$\frac{N_{520}}{N_{550}} = \frac{g_{520}}{g_{550}} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Où ΔE_g est la différence d'énergie entre les niveaux.

L'intensité des différentes raies de fluorescence peut s'exprimer de la manière suivante [14, 18] :

$$I_i = C_i p_i \nu_i N_i(T) \quad (2.3)$$

C_i est l'efficacité de collection pour la longueur d'onde i , ν_i est la fréquence angulaire d'émission, p_i le taux d'émission spontanée et enfin N_i la population du niveau i ($i = 520$ ou 550).

Le rapport des intensités des deux raies de fluorescence suit alors une loi du type :

$$\frac{I_{520}}{I_{550}} = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \quad (2.4)$$

$$\alpha = \frac{C_{520} p_{520} \nu_{520} g_{520}}{C_{550} p_{550} \nu_{550} g_{550}}$$

Une détermination précise de la grandeur α est très importante puisqu'elle relie le rapport des fluorescences avec la température. De manière pratique, on peut considérer α comme indépendante de la température même si cela n'est pas tout à fait exact.

2.4.2 Variations des processus non-radiatifs avec la température

Les niveaux $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$ étant en équilibre thermique, l'intensité globale de fluorescence provenant de ces deux pics devrait être constante. Or la fluorescence globale des deux raies diminue avec la température. L'explication provient du fait que des processus non-radiatifs ont lieu et qu'ils deviennent de plus en plus important avec la température. L'évaluation des variations temporelles de la fluorescence peut aider à comprendre l'influence des transferts non-radiatifs dans le

processus de fluorescence. En effet la désexcitation d'un ensemble d'atomes dans un certain état d'excitation i ($i = 520$ ou 550) peut-être décrite de la manière suivante [20, 21] :

$$N_i(t) = N_{i0}(T)e^{-t/\tau_i} \quad (2.5)$$

Où N_i est la population du niveau i , N_{i0} correspond à la population du niveau i après l'excitation (à $t = 0$ sec), τ_i est le temps de vie de l'état excité. L'inverse de τ_i est égal à la somme des taux de relaxation radiatif et non-radiatif [22, 23].

Si l'excitation et la détection sont faites dans un régime continu, nous observons alors la valeur moyenne de l'intensité qui prend l'expression suivante [18] :

$$I_i = C_i p_i \nu_i \tau_i(T) N_{i0}(T) \quad (2.6)$$

Nous supposons que les variations des τ sont identiques pour les deux pics de fluorescence à 520 nm et 550 nm ce qui n'entraîne pas de modification de l'expression de la formule 2.4. Toutefois elle affecte la fluorescence générale de la particule. L'expression de l'inverse de τ_i permet une compréhension plus fine de la diminution de la fluorescence avec la température.

$$\tau_i^{-1} = \tau_a^{-1} + W_{nr} \quad (2.7)$$

Où τ_a est le temps de vie du processus radiatif, son expression se calcule à l'aide des coefficients de probabilité d'émission spontanée [14, 24, 25] pour les différents niveaux du matériau utilisé.

$$\tau_a = \left(\sum_b A(a \rightarrow b) \right)^{-1} \quad (2.8)$$

Globalement le temps de vie des processus radiatifs τ_a est peu sensible à la température. Les variations de τ_i proviennent avant tout des variations des processus non-radiatif, W_{nr} . Il existe plusieurs modèles pour traduire les effets de la température sur les processus non-radiatifs qui peuvent se produire dans les matériaux

fluorescents. La température agit sur les processus non-radiatifs par émission multiphonons [14, 24, 26] ou encore sur les processus de transfert d'énergie [15, 25] au sein du matériau.

2.4.3 Etalonnage des cristaux codopés Yb^{3+}/Er^{3+}

Avant de réaliser des cartographies de température, il nous a été nécessaire de connaître la réponse des particules que nous allons utiliser, à un certain nombre de paramètres. En effet, la taille des particules, le substrat sur lequel elles sont situées, ou la puissance du laser sont susceptibles d'influencer la fluorescence des particules et donc de fausser les mesures de température. Nous avons donc réalisé des calibrations qui nous ont permis de déterminer l'influence de ces paramètres sur les mesures de température. Les calibrations ont été faites pour deux types de matériaux : des fragments de verre fluoré de type ZByban [27] et des nanoparticules de PbF_2 , ces matériaux étant tous codopés Yb^{3+}/Er^{3+} [28].

2.4.3.1 Influence de la taille des particules

Dans un premier temps, nous avons voulu voir si des particules de tailles différentes avaient des dépendances en température différentes. Pour cela, nous avons mesuré les variations du rapport d'intensité de fluorescence (FIR pour fluorescence intensity ratio) avec la température pour différents cristaux de verre fluoré ayant des tailles comprises entre un micromètre et une dizaine de micromètres. La figure 2.9 présente les variations du FIR en fonction de l'inverse de la température, l'échelle des ordonnées est logarithmique de manière à observer un comportement linéaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \left(\frac{I_{520}}{I_{550}} \right) = -\frac{A}{T} + B \\ A = \frac{\Delta E_g}{k} \\ B = \ln(\alpha) \end{array} \right. \quad (2.9)$$

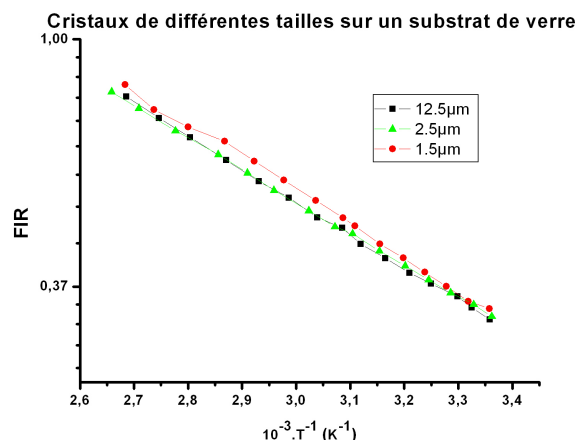


FIGURE 2.9 – FIR de particules de verre fluoré de tailles comprises entre 1.5 μm et 12.5 μm sur un substrat de verre.

Comme le montre la figure 2.9, la taille de la particule observée n'a pas d'incidence majeure sur la relation entre le FIR et la température. En effet les grandeurs A et B de l'équation 2.9 qui correspondent respectivement aux coefficients directeurs et aux ordonnées à l'origine des différentes droites sont identiques pour tous les cristaux observés. Cependant on peut noter que les variations du FIR sont plus irrégulières lorsque l'on diminue la taille des particules. Ce bruit provient de la sensibilité limitée du spectromètre que nous avons utilisé pour faire ces mesures. Nous avons obtenus des résultats similaires avec des substrats de silicium et d'or. Des effets de taille pourraient sans doute intervenir sur des particules beaucoup plus petites, ayant des diamètres de l'ordre de 10 nm.

2.4.3.2 Influence du substrat

Nous avons aussi voulu voir si notre technique de mesure était indépendante du substrat sur lequel reposaient les cristaux et donc des différents matériaux composant nos échantillons. Pour obtenir la température à partir de la fluorescence des cristaux, nous procédons par comparaison relative de deux raies de fluorescence. Bien que les deux raies soient très proches ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$) le comportement des matériaux (absorption, réflexion, diffusion) peut être différent pour chacune d'entre elles et créer de légères variations de rapport de fluorescence (FIR). L'or, par exemple, est un matériau qui peut induire des variations du FIR puisque sa réflectivité varie de plus de 60 % entre 500 nm et 600 nm.

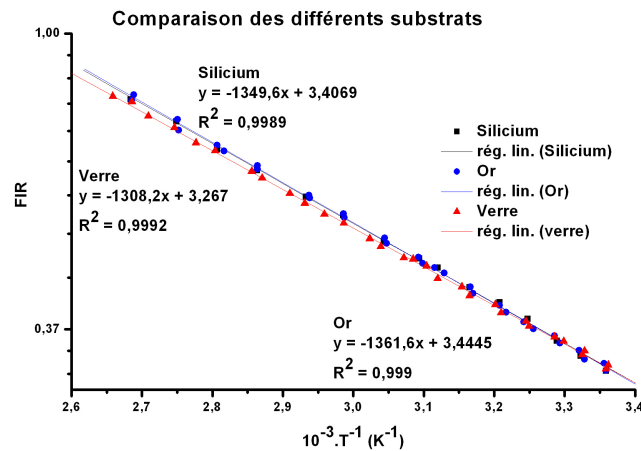


FIGURE 2.10 – FIR de particules de verre fluoré sur trois substrats différents.

Nous avons donc fait des mesures de fluorescence de cristaux de verre fluoré déposés sur différents substrats. La figure 2.10 montre les variations du FIR avec la température pour des particules déposées sur trois substrats différents, des substrats d'or, de silicium et de verre. On remarque tout d'abord que les trois mesures sont très similaires. Toutefois les mesures font apparaître des variations de la relation entre le FIR et la température ($\ln \left(\frac{I_{520}}{I_{550}} \right) = -\frac{A}{T} + B$) qui peuvent atteindre 2 degrés à haute température (380 K).

De manière pratique, pour l'ensemble des mesures réalisées, nous ferons en premier une mesure du FIR à température ambiante pour nous assurer que les variations du FIR avec les matériaux composants l'échantillon sont négligeables devant les variations provenant de la température.

2.4.3.3 Influence de la puissance du laser exciteur

Le choix de la puissance d'excitation est un paramètre important pour les futures mesures de température. En effet une puissance d'excitation forte fournira une forte fluorescence et donc une mesure précise de la température cependant elle peut aussi échauffer l'échantillon et fausser la mesure. Il est donc nécessaire de trouver un compromis qui permette d'effectuer des mesures précises sans chauffer l'échantillon. Pour cela nous avons mesuré le spectre de fluorescence de nanocristaux de PbF_2 pour différentes puissances du laser exciteur. La figure 2.11 représente la fluorescence des particules pour différentes puissances du laser comprises entre 100 mW et 350 mW (400 mA à 650 mA), focalisée sur une surface

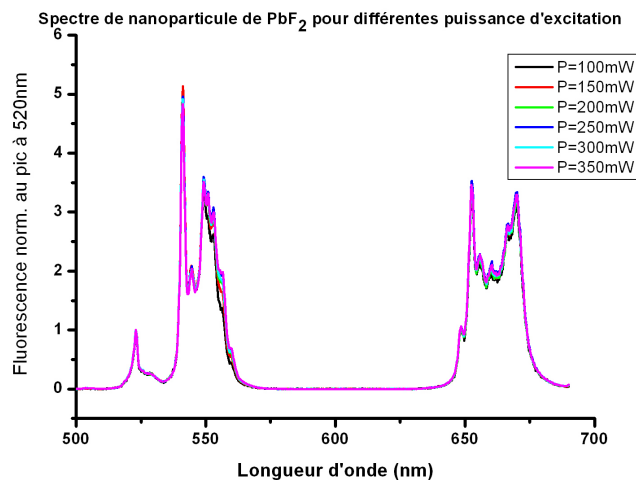


FIGURE 2.11 – Fluorescence de nanoparticules de PbF_2 normalisée par le pic à 521 nm, pour plusieurs puissance du laser de 100 mW à 350 mW.

comprise entre $100 \mu m^2$ et $300 \mu m^2$. Les mesures de fluorescence sont normalisées à l'aide du pic à 521 nm. L'ensemble des mesures montre que sur la plage de puissances utilisées pour nos mesures, le laser exciteur ne change pas la température de la particule ou de l'échantillon car l'intensité du pic de fluorescence à 550 nm ne varie pas en intensité avec l'augmentation de l'excitation. Cependant on peut remarquer de légères variations du pic de fluorescence à 660 nm qui ne sont pas dues à des variations de température mais à un phénomène de saturation du niveau $^4F_{9/2}$. Dans les expériences que nous avons réalisées et que nous allons décrire dans les chapitres suivants, nous nous sommes efforcés d'utiliser des puissances d'excitation les plus faibles possibles.

2.4.3.4 Conclusion

Les résultats fournis par les différents étalonnages nous permettent d'utiliser une relation générale entre la température et le rapport de fluorescence pour un type de particule donnée. Cette relation est indépendante de la taille des particules utilisées pour des particules de taille supérieure à 100 nm ou de la puissance d'excitation. Enfin les mesures seront normalisées par une mesure à température ambiante pour s'affranchir des problèmes de réflectivité. La relation entre le FIR et la température pour des cristaux de zbyban a été calculée à partir des étalonnages réalisés sur les substrats d'or, de silicium et de verre. Elle fournit la relation

suivante entre le FIR et la température :

$$T = f\left(\frac{FIR(T)}{FIR(T_{amb})}\right) = \frac{-1338}{\ln\left(0.32\frac{FIR(T)}{FIR(T_{amb})}\right) - 3.36} K \quad (2.10)$$

2.5 Intérêt de la mesure de deux raies de fluorescence : réversibilité

Comme nous allons le voir à la section 2.6, les particules fluorescentes (des fragments de verres fluorés et des nanocristaux de PbF_2 , codopés aux ions Yb^{3+}/Er^{3+}) sont placées à l'extrémité d'une pointe de microscope AFM et sont ensuite utilisées dans un dispositif de microscopie à sonde locale couplé à un microscope optique. Ce dispositif est usuellement appelé SNOM², il est sensible aux dérives thermiques qui peuvent être importantes lorsque l'on observe l'échauffement de structures nanométriques. Sous l'effet de la chaleur dégagée, les échantillons ou les porte-échantillons peuvent se dilater et modifier les conditions de collection de la fluorescence et ainsi induire des artefacts. La mesure par comparaison de deux longueurs d'ondes proches (520 nm et 550 nm) permet de s'affranchir des éventuelles dérives. Un autre intérêt de la mesure par comparaison des intensités de fluorescence provient du fait qu'elle permet de mesurer la température absolue de l'objet.

Pour tester la réversibilité et la robustesse de la mesure, nous avons effectué une mesure de luminescence en champ lointain en plaçant une particule fluorescence (de taille environ 2 μm) sur une piste chauffante de 4 μm de large pour 40 μm de long comme le montre la figure 2.12.a. Cette dernière est excitée par une diode laser à 975 nm et la fluorescence des deux raies recueillie avec deux tubes photomultiplicateurs (le dispositif est proche du dispositif présenté à la figure 2.16). Les figures 2.12.b et .c montre les valeurs des intensités de fluorescence pendant l'augmentation du courant (courbe rouge) entre 0 et 22 mA et la diminution (courbe bleu). Lors de l'augmentation du courant électrique et donc de la température par effet Joule, nous observons une augmentation de la fluorescence de la raie à 520 nm et une diminution de la raie à 550 nm. Ceci indique que les deux raies sont en

2. SNOM, pour Scanning Near-field Optical Microscope.

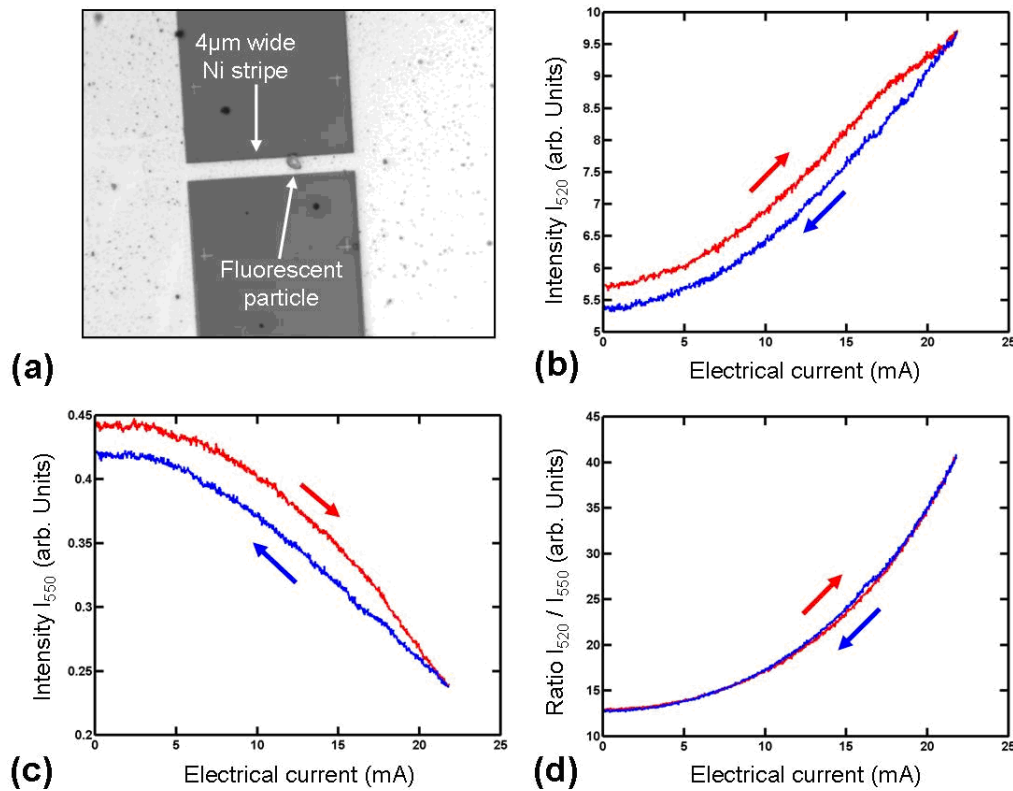


FIGURE 2.12 – (a) Microphotographie ($97\ \mu\text{m} \times 77\ \mu\text{m}$) d'une piste de Ni de $4\ \mu\text{m}$ de large. (b) Intensité de fluorescence à $520\ \text{nm}$. (c) Intensité de fluorescence à $500\ \text{nm}$. (d) Rapport des intensités de fluorescence. Les courbes rouges et bleues sont respectivement obtenues en augmentant et diminuant le courant circulant dans la piste.

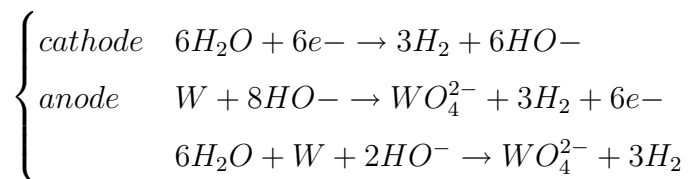
équilibre thermique. Toutefois ces mesures sont sensibles aux dérives du dispositif. En effet, lors de la descente du courant, on observe un léger décalage entre les courbes, probablement induit par des dérives thermiques du porte échantillon par rapport à l'objectif de collection de la fluorescence. La courbe 2.12.d représente le rapport d'intensité des deux raies. On observe une parfaite coïncidence lors de la montée et de la descente en température, indiquant que les effets des dérives sont compensés. Nous disposons donc d'une technique de mesure de température très robuste puisqu'elle est peu sensible aux différentes dérives qui peuvent apparaître pendant les mesures.

2.6 SThM par pointe fluorescente

L'idée de développer un microscope SThM en utilisant une sonde fluorescente a plusieurs origines. Nous voulions bien sûr pouvoir observer l'échauffement d'échantillons avec la plus grande résolution spatiale possible et une bonne précision en température. Mais le but était aussi de créer un senseur thermique fiable et plus facile à élaborer que les sondes locales à thermocouple ou thermorésistives. Enfin la sonde devait être non-invasive et non-destructive de manière à pouvoir réutiliser l'échantillon pour différentes applications.

2.6.1 Préparation de la sonde thermique

La difficulté principale de la fabrication d'une nano-sonde thermique à balayage, est de placer un capteur thermo-sensible comme un thermocouple, une jonction résistive ou autres, à l'extrémité d'une pointe de microscope à force atomique. La pointe que nous utilisons pour supporter l'objet fluorescent ne doit pas gêner la collection de lumière par l'objectif du microscope. Il est alors difficile d'utiliser des leviers en silicium ou en nitrure de silicium qui empêcheraient une collection efficace de la lumière. Nous avons opté pour des pointes de tungstène, dont la fabrication par attaque électrochimique, est bien maîtrisée [29] comme on peut le voir sur la figure 2.13.a. Une électrolyse en milieu basique d'un filament de tungstène de 50 μm utilisé comme anode du circuit, produit des pointes dont l'apex est d'environ 30nm. Les relations chimiques aux électrodes s'écrivent :



On effectue ensuite une trempe de l'extrémité de la pointe (de 1 μm à 2 μm) dans un polymère photoréticulable à l'aide d'un système de micro-manipulation puis par le contrôle d'un microscope optique classique et d'un système piézo-électrique, on effectue une approche de la pointe sur une surface de silicium sur laquelle les nano-particules codopées Yb^{3+}/Er^{3+} ont été préalablement déposées [30]. Enfin on utilise une lumière ultra-violette pour solidariser l'ensemble pointe-polymère-particule. On peut alors obtenir des pointes fluorescentes comme celle présentée

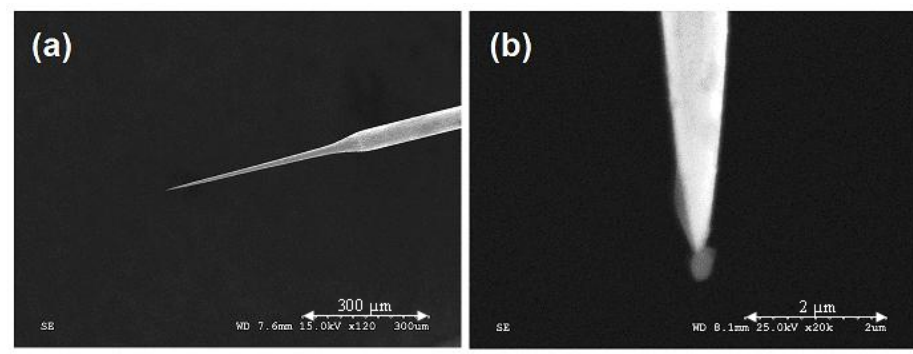


FIGURE 2.13 – (a) Pointe de tungstène après attaque électrochimique. (b) Pointe après fixation d'une particule fluorescente à son extrémité.(Images MEB)

sur la figure 2.13.b à l'extrémité de laquelle a été collée une particule d'environ 200 nm à 300 nm. La position de cette dernière est très importante. Elle doit être située à l'extrémité de la pointe car le transfert de chaleur doit se faire par contact direct et non par conduction dans l'air ou de façon indirecte par l'intermédiaire de la pointe de tungstène.

Une fois la particule déposée, on solidarise l'ensemble (particule, polymère, pointe) à l'aide d'une lampe à UV, le polymère se durcissant pour retenir la nano-particule. On peut alors utiliser la nano-sonde créée comme capteur thermique dans un dispositif de microscopie à sonde locale. Ce dispositif peut-être séparé en deux parties distinctes qui sont le dispositif de microscopie à force atomique (section 2.6.2) qui permet l'acquisition de la topographie et la régulation de la distance moyenne pointe-échantillon et le dispositif de champ-proche optique (section 2.6.3) qui permet de recueillir la fluorescence de la particule et donc de faire des cartographies de température des échantillons observés.

2.6.2 Le microscope à force atomique, topographie

La microscopie à sonde locale nécessite de maintenir constante la distance entre la pointe et l'échantillon ou encore la force exercée par la pointe sur la surface lors du contact. Pour cela, il existe plusieurs modes de contact entre la pointe et l'échantillon comme le mode tapping, le mode contact permanent, ou encore le mode non-contact.

2.6.2.1 Mode tapping

Nous avons utilisé le mode tapping pour l'ensemble de nos mesures. Grâce à ce mode, nous avons une détection très précise de l'amplitude d'oscillation de la pointe (l'erreur sur l'amplitude étant inférieure à 1 nm). Elle est réalisée à l'aide d'un laser proche de l'infra-rouge (780 nm) de faible puissance (environ 5 mW) et d'une double photodiode. Nous faisons osciller la pointe dans le faisceau de la diode laser comme le montre la figure 2.15, l'ombre de la pointe se projette sur la double photodiode et crée un signal modulé à la fréquence d'excitation de la pointe. La figure 2.14.a montre un spectre d'oscillation de la pointe pour des fréquences comprises entre 2.5 et 5 kHz. Durant une expérience, l'amplitude de vibration de la pointe est fixée à une valeur comprise entre 10 nm et 15 nm. L'approche de pointe représentée sur la figure 2.14.b montre l'amplitude d'oscillation pour différentes distances entre la pointe et l'échantillon, on observe une décroissance du signal de modulation sur une distance d'environ 15 nm. Ce signal va nous aider à réaliser un asservissement sur l'amplitude d'oscillation de la pointe ou encore sur la distance entre la pointe et l'échantillon. Le mode de contact intermittent (tapping) n'était pas le plus adapté à l'imagerie thermique car la pointe n'est pas en contact permanent avec l'échantillon ce qui peut induire des différences entre les températures mesurées et les températures réelles. Cependant il nous est tout-à-fait possible de faire varier la pression sur la surface et l'oscillation dans l'air pour amoindrir le problème. De plus, le tapping est dans notre cas très pratique car la configuration d'illumination et de collection³ que nécessite l'expérience, ne permet pas l'utilisation des techniques habituelles pour un mode contact.

2.6.2.2 Asservissement en amplitude

Dans un premier temps, l'oscillation détectée par les photodiodes est filtrée par deux filtres passe-haut du 1^{ier} ordre de fréquence de coupure 700 Hz (figure 2.15). Puis, on traduit l'amplitude d'oscillation de la pointe en un signal électrique à l'aide d'une détection synchrone avec un temps d'intégration court (3 ms) qui permet une réponse rapide du système. Le signal est ensuite inséré dans une boucle d'asservissement P.I.D.⁴ dont le but est de maintenir la vibration constante pendant le balayage de l'échantillon. La boucle d'asservissement modifie la hauteur de

3. Objectif de collection (Olympus x100 LMPlan FL) a une distance de travail de 3 mm, une O.N. de 0.8 (angle de collection de 105°)

4. PID, pour proportionnel, intégral, dérivé.

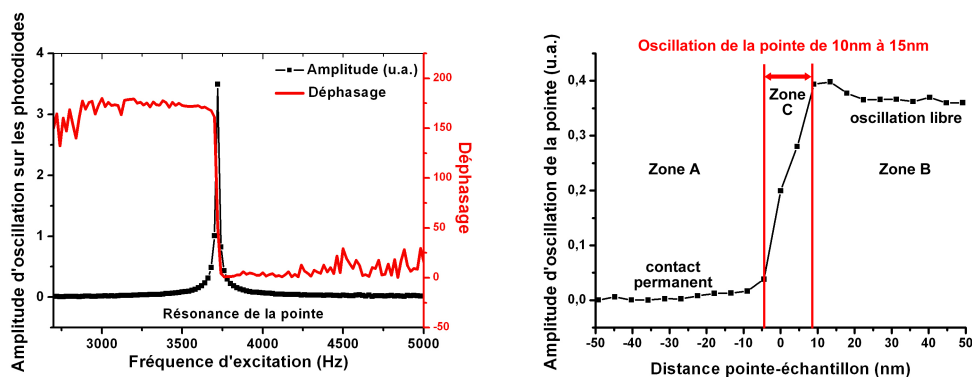


FIGURE 2.14 – (a) Spectre d’oscillation de la pointe pour une excitation comprise entre 2.5 kHz et 5 kHz (b) Amplitude d’oscillation de la pointe en fonction de la distance pointe-échantillon. Les abscisses positives traduisent une distance moyenne entre la pointe et l’échantillon, le zéro est choisi au centre de la décroissance, les abscisses négatives traduisent une pression de la pointe sur la surface. Ce graphique montre trois zones distinctes qui correspondent à trois types de contact entre la sonde et l’échantillon (zone A de contact permanent, zone B d’oscillation libre, zone C de contact intermittent) .

la pointe par l’intermédiaire d’une céramique piézo-électrique sur laquelle repose la pointe et qui permet de garder constante la distance pointe-échantillon. Enfin un ordinateur recueille les variations de tension sur la cale piézo-électrique ce qui permet d’obtenir la topographie de l’échantillon observé.

2.6.3 Le SNOM dans une configuration pour la mesure thermique

Le dispositif SNOM pour la microscopie thermique par fluorescence est assez complexe. L’illumination est réalisée latéralement, en focalisant la diode laser excitatrice à 980 nm avec un objectif à longue distance de travail (Nikon SLWD LPlan, x20, N.A.=0.35) comme le montre la figure 2.16. L’angle d’incidence sur la surface est compris entre 10 et 20 degré par rapport à l’horizontale, ce qui crée une tache de focalisation relativement grande (environ 100 à 300 micromètres de diamètre). Pendant la mesure, la puissance d’excitation est régulée à l’aide d’un système d’asservissement P.I.D. de manière à la maintenir la plus constante possible. L’illumination peut-être modulée entre 10 Hz et 100 kHz ou maintenue constante pendant l’ensemble de la mesure suivant le type de mesure effectuée. De plus la puissance d’illumination est maintenue la plus faible possible pour ne

pas chauffer la pointe ou la surface de l'échantillon.

2.6.3.1 Mesures en utilisant des photo-multiplicateurs

Les photo-multiplicateurs permettent deux types de mesures, la première est adaptée à la mesure de température stationnaire comme par exemple, le chauffage par effet joule à l'aide d'un courant continu. Elle se fait avec une excitation (laser à 980 nm) modulée. Après la collection effectuée avec un objectif à grande ouverture numérique (O.N.=0.8) et à grande distance de travail (WD=3 mm), la fluorescence est séparée en deux comme le montre la figure 2.16 puis filtrée par deux filtres interférentiels de faible bande passante (10 nm) centré sur 520 nm et 550 nm, et envoyée vers deux tubes photo-multiplicateurs. Enfin les signaux sont filtrés par deux détections synchrones, synchronisées à la fréquence d'excitation du laser pour filtrer le bruit ambiant. Cette technique permet d'obtenir des cartographies de température des échantillons observés.

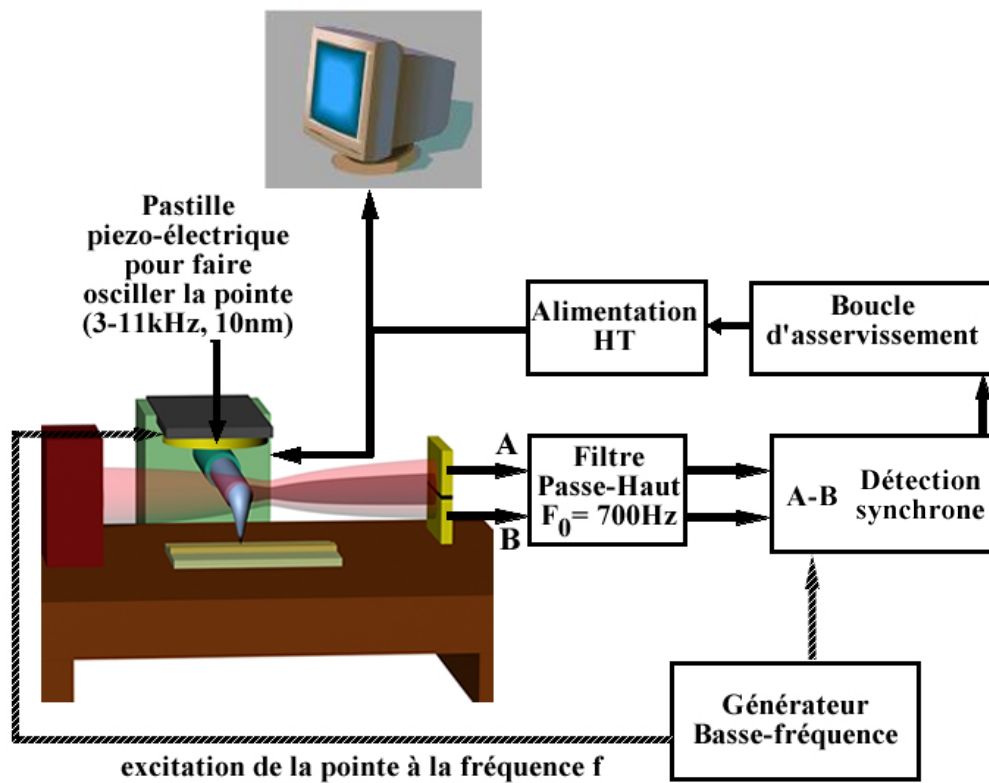


FIGURE 2.15 – Schéma descriptif du système d'asservissement et de détection de la topographie.

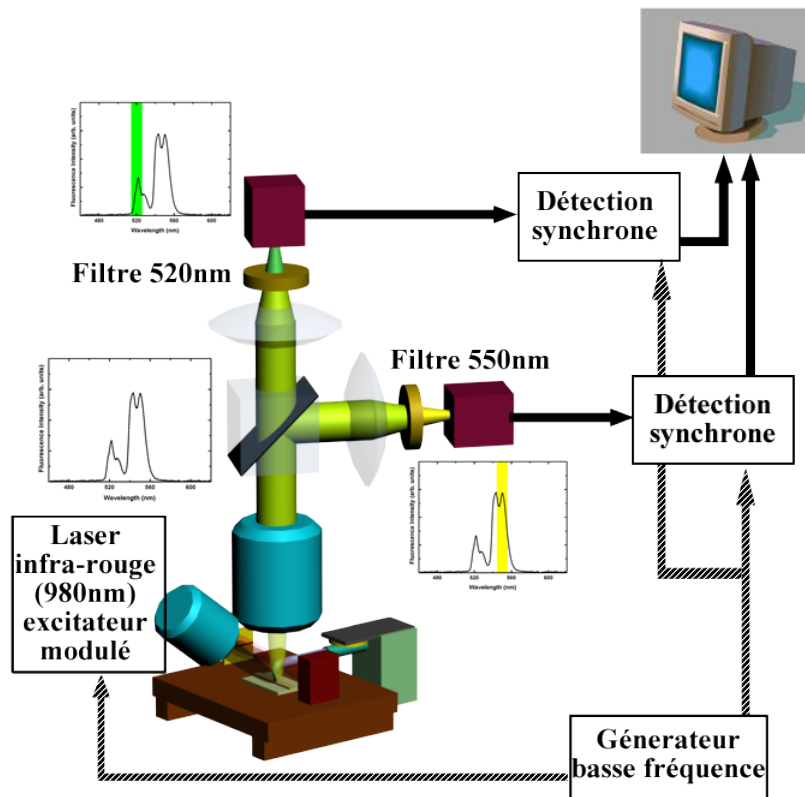


FIGURE 2.16 – schéma du dispositif de SThM fluorescent pour la mesure de température avec des photo-multiplieurs. .

La seconde technique utilise une excitation continue (laser 980 nm). Elle permet d'observer des échauffements réalisés avec un courant alternatif (voir figure 2.17.a). Dans ce cas nous ne mesurons qu'une seule raie de fluorescence, la raie à 550 nm qui est la plus sensible à la température. Nous utilisons un seul photo-multiplieur et un filtre interférentiel un peu moins sélectif de façon à détecter l'ensemble du spectre de fluorescence de la raie à 550 nm. La détection synchrone est synchronisée à la fréquence d'échauffement du circuit de manière à détecter une éventuelle modulation de la fluorescence créée par l'échauffement périodique de la structure. Les mesures possèdent alors un meilleur rapport signal sur bruit que les mesures réalisées à courant constant. Comme illustré la figure 2.17.b, l'échauffement crée une modulation de la température dans l'échantillon et de son voisinage⁵. La température crée à son tour une modulation de la fluorescence quand la particule se trouve en contact avec une partie chauffée de l'échantillon.

5. dépendant de la diffusion de la chaleur dans le substrat et les autres parties de l'échantillon

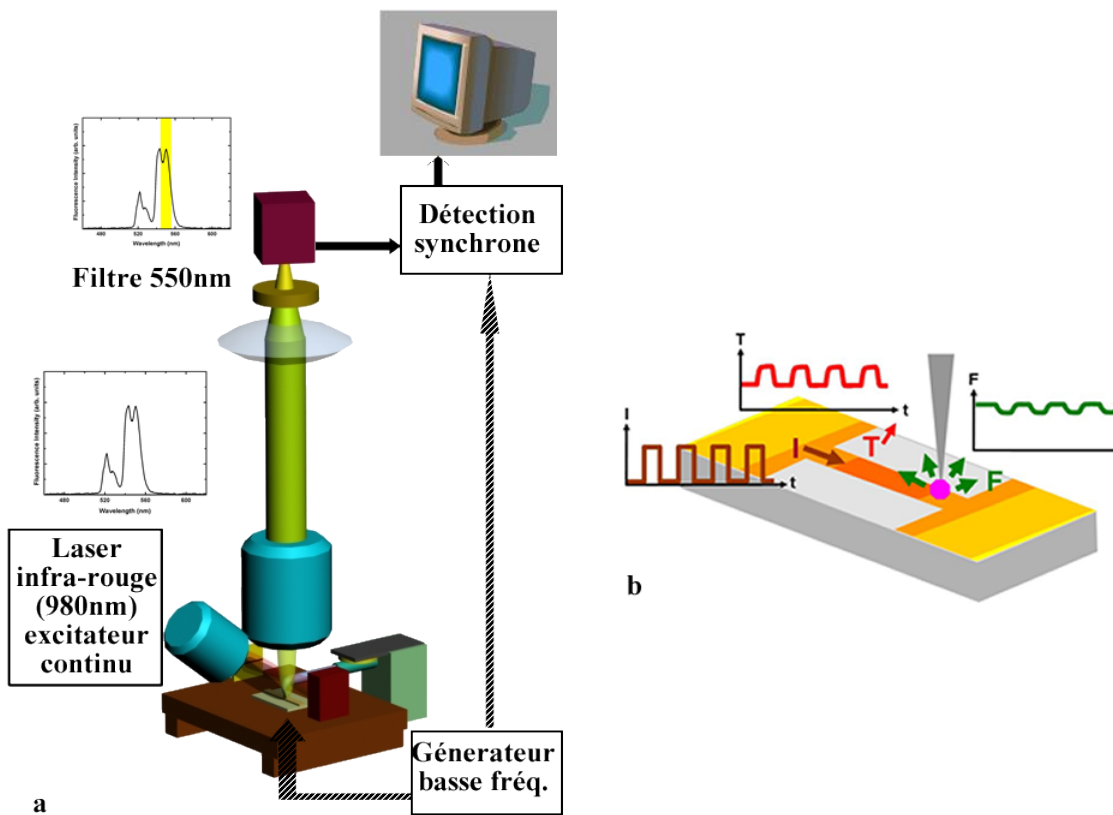


FIGURE 2.17 – (a) schéma du dispositif de SThM utilisant un échauffement alternatif (b) schéma de la modulation de l'intensité créant une température modulée dans la structure et de la modulation de la fluorescence

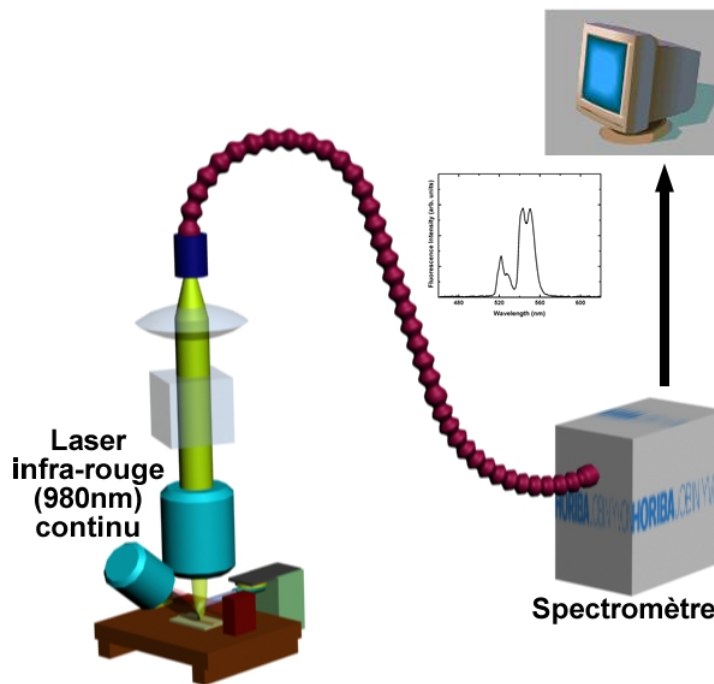


FIGURE 2.18 – schéma de dispositif SThM utilisant un spectromètre

2.6.3.2 Mesures par observation de l'ensemble du spectre de fluorescence de la particule

La dernière configuration développée pendant ma thèse consiste à utiliser un spectromètre faible bruit de manière à enregistrer l'ensemble du spectre de fluorescence de l'objet pour chaque point de l'image. Cette technique est extrêmement précise et elle permet une mesure rapide de la température par une analyse directe des spectres de fluorescence de la particule. Comme nous le verrons au prochain chapitre, le rapport signal sur bruit des mesures est fortement amélioré grâce à l'utilisation de cet appareil. De manière plus générale, elle permet aussi d'étudier l'influence de l'environnement local (plasmons etc...) sur la fluorescence des particules [31].

Bibliographie

- [1] Bindhu, C. V., S. S., Harilal, G. K., Varier, R. C., Issac, V. P. N., Nampoori, C. P. G., Vallabhan, (1996). "Measurement of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine B solution using a dual-beam thermal lens technique." *Journal of Physics D : Applied Physics* 29(4) : 1074-1079.
- [2] Arata, H. F., P., Low, K., Ishizuka, C., Bergaud, B. J. Kim, H., Noji, H., Fujita, (2006). "Temperature distribution measurement on microfabricated thermodevice for single biomolecular observation using fluorescent dye." *Sensors and Actuators B : Chemical* 117(2) : 339-345.
- [3] Ko, F.-H. et al. (2006). "Characterization of imprinting polymeric temperature variation with fluorescent Rhodamine B molecule." *Microelectronic Engineering* 83(4-9) : 864-868.
- [4] Grabowski, Z. R., K., Rotkiewicz, W., Rettig, *Chem Rev.* 2003 Oct, 103(10) : 3899-4032.
- [5] Löw, P., (2008). "Thermométrie submicrométrique par fluorescence : Caractérisation de micro et nanostructures en milieu sec et liquide", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- [6] Löw, P., B. J., Kim, N., Katama, C., Bergaud (2008). "High-Spatial-Resolution Surface-Temperature Mapping Using Fluorescent Thermometry." *Small* 4(7) : 908-914.
- [7] Michalet, X., F. F., Pinaud, L. A., Bentolila, J. M., Tsay, S., Doose, J. J., Li, G., Sundaresan, A. M., Wu, S. S., Gambhir, S., Weiss, (2005). "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics." *Science* 307(5709) : 538-544.

- [8] Giepmans, B. N. G., S. R., Adams, M. H., Ellisman, R. Y., Tsien, (2006). "The Fluorescent Toolbox for Assessing Protein Location and Function." *Science* 312(5771) : 217-224.
- [9] Walker, G. W., V. C., Sundar, C. M., Rudzinski, A. W., Wun, M. G., Bawendi, D. G., Nocera, (2003). "Quantum-dot optical temperature probes." *Applied Physics Letters* 83(17) : 3555-3557.
- [10] Li, S., K., Zhang, J. M., Yang, L., Lin, H., Yang, (2007). "Single Quantum Dots as Local Temperature Markers." *Nano Lett.* 7(10) : 3102-3105.
- [11] Morkel, P. R. and R. I. Laming (1989). "Theoretical modeling of erbium-doped fiber amplifiers with excited-state absorption." *Opt. Lett.* 14(19) : 1062-1064.
- [12] Maurice, E., G., Monnom, B., Dussardier, A., Saissy, D. B., Ostrowsky, G., Baxter, (1994). "Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er^{3+} -doped silica fibers." *Opt. Lett.* 19(13) : 990.
- [13] Lihui, H., L., Xingren, X., Wu, C., Baojiu, L., Jiuling, (2001). "Infrared and visible luminescence properties of Er^{3+} and Yb^{3+} ions codoped $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ glass under 978 nm diode laser excitation." *Journal of Applied Physics* 90(11) : 5550-5553.
- [14] Shinn, M. D., W. A., Sibley, M. G., Drexhage, R. N., Brown, (1983). "Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass." *Physical Review B* 27(11) : 6635.
- [15] Meng, Z., K., Nagamatsu, M., Higashihata, Y., Nakata, T., Okada, Y., Kubota, N., Nishimura, T., Teshima, S., Buddhudu, (2004). "Energy transfer mechanism in $Yb^{3+}/Er^{3+} - ZBLAN$ macro- and micro-parameters." *Journal of Luminescence* 106(3-4) : 187-194.
- [16] Wade, S. A., S. F., Collins, G. W., Baxter, (2003). "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing." *Journal of Applied Physics* 94(8) : 4743-4756.
- [17] Sears, F. W., G. L., Salinger "Thermodynamics, kinetic Theory and Statistical Thermodynamics." Addison-Wesley Publishing Company, Third Edition, 336-337.
- [18] Alencar, M. A. R. C., G. S., Maciel, C. B., de Araujo, A., Patra, (2004). " $Er^{3+} - BaTiO_3$ nanocrystals for thermometry : Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor." *Applied Physics Letters* 84(23) : 4753-4755.

- [19] Murata, T., Y., Moriyama, K., Morinaga, (2000). "Relationship between the local structure and spontaneous emission probability of Er^{3+} in silicate, borate, and phosphate glasses." *Science and Technology of Advanced Materials* 1(3) : 139-145.
- [20] Shi, W. A. B., M., Bass and Birnbaum, M. (1990). "Effects of energy transfer among Er^{3+} ions on the fluorescence decay and lasing properties of heavily doped $Er : Y_3Al_5O_{12}$." *Journal of the Optical Society of America B Optical Physics* 7 : 1456-1462.
- [21] Lin, H., G., Meredith, S., Jiang, X., Peng, T., Luo, N., Peyghambarian, E. Y. B., Pun, (2003). "Optical transitions and visible upconversion in Er^{3+} doped niobic tellurite glass." *Journal of Applied Physics* 93(1) : 186-191.
- [22] Auzel, F., *Chem. Rev.* 104 (2004) 139.
- [23] Auzel, F. and F. Pellé (1997). "Bottleneck in multiphonon nonradiative transitions." *Physical Review B* 55(17) : 11006.
- [24] Amin, J. , B. Dussardier, T., Schweizer, M., Hempstead, (1996). "Spectroscopic analysis of transitions in lithium niobate." *Journal of Luminescence* 69(1) : 17-26.
- [25] Takahashi, M., M. Shojiya, R., Kanno, Y., Kawamoto, K., Kadono, T., Ohtsuki, N., Peyghambarian, (1997). "Nonradiative decay processes and mechanisms of frequency upconversion of Er^{3+} in $Zr_4BaF_2LaF_3$ glass." *Journal of Applied Physics* 81(7) : 2940-2945.
- [26] Menezes, L. d. S., G. S. Maciel, C. B., de Araujo, Y., Messaddeq, (2003). "Phonon-assisted cooperative energy transfer and frequency upconversion in a Yb^{3+}/Tb^{3+} codoped fluorindate glass." *Journal of Applied Physics* 94(2) : 863-866.
- [27] Aigouy, L., Y. De Wilde, et al. (2003). "Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe." *Applied Physics Letters* 83(1) : 147-149.
- [28] Labeguerie, J., G. Dantelle, et al. (2008). "Luminescence properties of $Yb^{3+}/Er^{3+}-PbF_2$ nanoparticles synthesized by two different original routes." *Journal of Alloys and Compounds* 451(1-2) : 563-566.
- [29] Melmed, A. J. (1991). "The art and science and other aspects of making sharp tips". Fifth international conference on scanning tunneling microscopy/spectroscopy, Boston, Massachusetts (USA), AVS.

- [30] Aigouy, L., Y., De Wilde, M., Mortier, J., Giérak, E., Bourhis, (2004). "Fabrication and Characterization of Fluorescent Rare-Earth-Doped Glass-Particle-Based Tips for Near-Field Optical Imaging Applications." *Appl. Opt.* 43(19) : 3829-3837.
- [31] Aigouy, L., et al. (2007). "Near-Field Analysis of Surface Waves Launched at Nanoslit Apertures." *Physical Review Letters* 98(15) : 153902-4.

Chapitre 3

Imagerie thermique en courant continu

Nous avons présenté au chapitre précédent les différents modes de fonctionnement de la microscopie thermique par pointe fluorescente. Deux modes sont possibles pour visualiser des échauffements : le mode “courant constant” et le mode “courant modulé”.

Le présent chapitre expose les résultats obtenus en mode “courant constant” (ou “courant continu”). Cette technique décrite au paragraphe 2.6.3.1, utilise les variations du FIR comme indicateur de température. Elle est bien adaptée à l’observation des échauffements permanents. Dans une première partie, je présenterai les résultats que nous avons obtenus sur un échantillon en aluminium de $1.25\mu\text{m}$ de large. Je présenterai ensuite un modèle analytique que nous avons utilisé pour décrire l’échauffement de la piste et je le confronterai aux données obtenues. Puis, nous nous intéresserons à la sensibilité de la technique, à sa précision et à sa résolution latérale. Nous essaierons ensuite de comprendre les raisons de la destruction de l’échantillon pendant les mesures. Enfin les dernières parties du chapitre seront consacrées à l’étude de l’échauffement de pistes en nickel de tailles plus réduites et dont les largeurs sont comprises entre $1\mu\text{m}$ et 200 nm .

3.1 Visualisation d'une piste d'aluminium chauffée par un courant continu

3.1.1 Présentation de l'échantillon

L'échantillon étudié est une piste en aluminium d'environ $9.2 \mu\text{m}$ de longueur et de $1.25 \mu\text{m}$ de largeur. Son épaisseur est de 50 nm (figure 3.1). Elle a été obtenue par lift-off¹ après une évaporation au travers d'un masque de PMMA/MMA réalisé par lithographie par faisceau d'électrons focalisés. La piste est déposée sur un substrat de silicium isolé par 50 nm de SiO_2 . La résistivité du micro-fil de $80 \mu\Omega/\text{cm}$ a été artificiellement augmentée en réalisant l'évaporation de l'aluminium dans une atmosphère d'oxygène à 5.10^{-2} mbar . Elle est connectée à deux puits thermiques de grandes dimensions ($200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 50 \text{ nm}$) permettant de réaliser les contacts électriques. Le tableau 3.1 résume les caractéristiques physiques de l'échantillon qui sont utilisées pour réaliser le modèle présenté à la partie 3.2.

1. Le lift-off est une technique de lithographie qui consiste à créer un masque sur le substrat. On dépose ensuite un film métallique puis on enlève le masque avec un solvant pour ne laisser que le film métallique en contact direct avec le substrat.

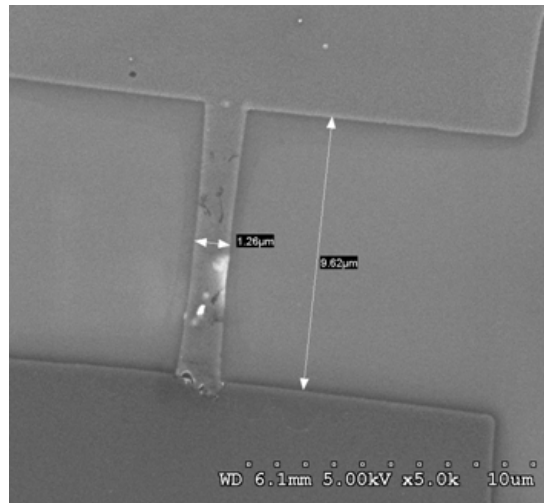


FIGURE 3.1 – Image faite au microscope électronique à balayage de la piste en aluminium de $9.2 \mu\text{m}$ de long pour $1.25 \mu\text{m}$ de large et 50 nm d'épaisseur.

	épaisseur t (μm)	largeur w (μm)	longueur L/2 (μm)	conductivité thermique λ ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$)	résistivité électrique ρ_s ($\Omega.\text{m}$)	coefficient ther- mique β (K^{-1})
Piste en Al	0.05	1.25	9.2	218 (a)	80.10^{-8}	$4.752.10^{-3}$ (a)
SiO	0.05	/	/	~ 1 (b)	/	/
Si	300	5000	/	148 (c)	/	/

TABLE 3.1 – Caractéristiques géométriques et physiques de l'échantillon. Les valeurs (a) proviennent de la référence [1], la valeur (b) des références [2, 3] et la valeur (c) de la référence [4]

3.1.2 Images de SThM par pointe fluorescente

3.1.2.1 Images réalisées à température ambiante

La piste a été caractérisée par la configuration utilisant deux photomultiplicateurs (le dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.16). L'acquisition des données lors d'une mesure se compose d'une image topographique (image 3.2.a) et de deux images de fluorescence aux longueurs d'onde : 520 nm et 550 nm (images 3.2.b et 3.2.c). L'image 3.2.d représente quant à elle le rapport des images de fluorescence lorsqu'aucun courant ne passe dans la piste. Les images 3.2.b et 3.2.c présentent un contraste net entre la piste et le substrat. Il provient des différences de réflectivités sur l'aluminium et le substrat en Si/SiO. L'image 3.2.d montre que ce contraste disparaît en grande partie si l'on fait le rapport de deux images de fluorescence. La valeur moyenne du FIR est de 14.65 sur l'aluminium et de 14.3 sur le substrat à température ambiante (cette variation va s'avérer minime si on la compare aux variations provenant des effets thermiques présentés prochainement sur la figure 3.3). Elle provient de la différence des propriétés optiques de l'aluminium et du substrat aux longueurs d'ondes 520 nm et 550 nm. Les échelles des images de fluorescence et de leur rapport sont arbitraires. Elles dépendent des différents gains des tubes photo-multiplicateurs (PMT) et des deux détections synchrones. Enfin l'image du FIR à température ambiante va nous servir de référence pour les images faites à courants constants.

L'image 3.2.d présente une variation inattendue du rapport de fluorescence sur le bord supérieur de la piste d'aluminium (indiquée par une flèche). Cet artefact provient vraisemblablement de l'illumination latérale du laser qui crée une zone

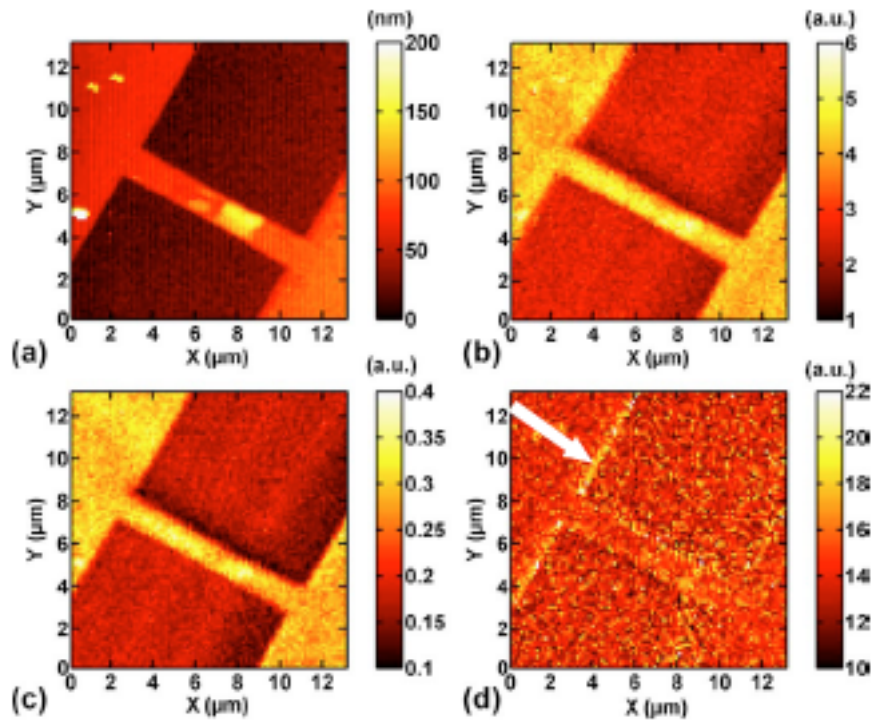


FIGURE 3.2 – Image topographique (a), images de l’intensité de fluorescence à 520nm (b) et 550nm (c) et du rapport de fluorescence (d) sur l’échantillon (aucun courant ne traverse la piste). La flèche indique un artefact dû à l’illumination latérale de l’échantillon.

d’ombre sur l’échantillon et affecte le FIR. Nous remarquons aussi sur l’image AFM de la figure 3.2.a un défaut relativement important au milieu de la piste. Cet amas de métal ou de résine qui s’est créé pendant la fabrication de l’échantillon affecte peu la fluorescence de la particule et n’est pas visible sur l’image du FIR à température ambiante (image 3.2.d).

3.1.2.2 Images réalisées à courant constant

Les images de la figure 3.3 présentent les variations du FIR pour différentes valeurs du courant passant dans la micro-piste en aluminium. L’image 3.3.a correspond au rapport d’intensité à température ambiante (ou courant nul). Les images 3.3.b, c, d, e, f représentent le FIR pour des courants de 3mA, 5mA, 7mA, 8mA, 9mA ou des densités de courants allant de $4.8 \times 10^{10} A.m^{-2}$ à $1.44 \times 10^{11} A.m^{-2}$. Nous constatons que la valeur du FIR augmente lorsque l’on augmente le courant dans la piste et que ces accroissements sont localisés sur la piste.

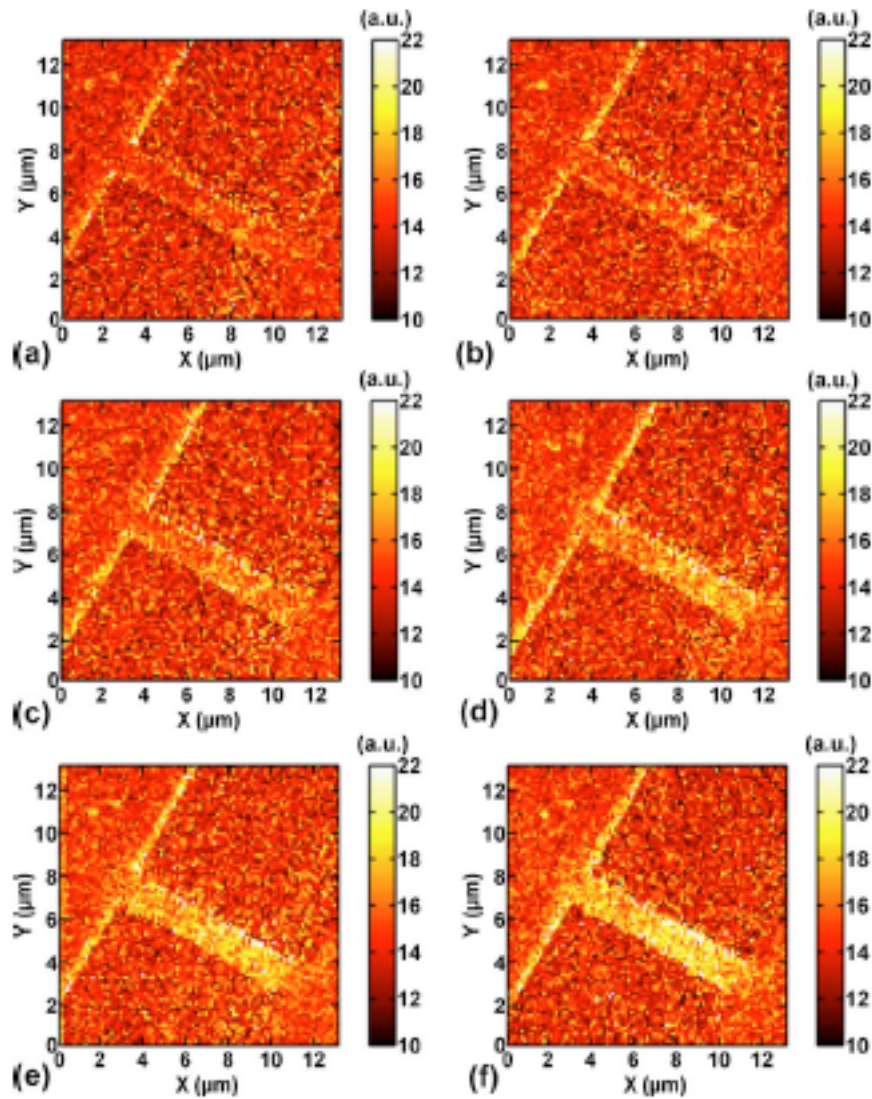


FIGURE 3.3 – Images FIR de la piste d’aluminium soumise à différents courants (a) 0mA, (b) 3mA, (c) 5mA, (d) 7mA, (e) 8mA, (f) 9mA. Ces valeurs correspondent à des densités de courants allant de 0 à $1.44 \times 10^{+11} A.m^{-2}$

Ces augmentations du rapport de fluorescence proviennent de l’augmentation de la température de la micro-piste par effet Joule dû à la forte densité du courant la traversant. Les variations du FIR observées sur les différentes images peuvent être traduites en variations de température à l’aide de l’équation obtenue lors de l’étalonnage des cristaux et à partir de mesures présentées au paragraphe 2.4.3.4 :

$$T(I) = f\left(\frac{FIR(I)}{FIR(0)}\right) = \frac{-1338}{\ln(0.32 \frac{FIR(I)}{FIR(0)}) - 3.36} \quad (K) \quad (3.1)$$

I est l'intensité du courant passant dans la piste, $FIR(I)$ le rapport des images de fluorescence pour le courant I et $FIR(0)$ le rapport de fluorescence à température ambiante.

3.2 Modèle d'échauffement

Cette section est consacrée à la modélisation du profil de température le long de la piste d'aluminium. La réalisation d'un modèle d'échauffement nécessite une compréhension des échanges thermiques au niveau de la micro-piste, des deux "puits thermiques" sur lesquels sont réalisés les contacts électriques et du substrat.

3.2.1 Théorie

Nous allons effectuer une simulation de l'échauffement dans la piste à l'aide d'un modèle analytique simple, décrit dans les références [1, 5, 6, 7]. Ce modèle considère la structure comme un fil métallique monodimensionnel. Le chauffage a lieu dans une zone limitée du fil et nul en dehors de cette zone.

L'application du premier principe de la thermodynamique à un élément infinitésimal de la piste (la figure 3.4) et l'utilisation de la loi de Fourier permettent d'établir une équation de la chaleur qui a la forme suivante (le détail des calculs est présenté à l'annexe A) :

$$\lambda_{Al} \cdot \nabla^2 T + \rho \cdot J^2 - \Phi_{sub} - \Phi_{air} = 0 \quad (3.2)$$

λ_{Al} est la conductivité thermique de l'aluminium. $\rho \cdot J^2$ correspond à l'énergie créée par effet Joule, ρ est la résistivité électrique de l'aluminium, J est la densité de courant passant dans la piste. Enfin les grandeurs Φ_{air} et Φ_{sub} sont proportionnelles aux flux de chaleur dissipés dans l'air et dans le substrat.

Une équation similaire peut-être obtenue sur les deux connecteurs en dehors de la piste.

$$\lambda_{Al} \cdot \nabla^2 T - \Phi_{sub} - \Phi_{air} = 0 \quad (3.3)$$

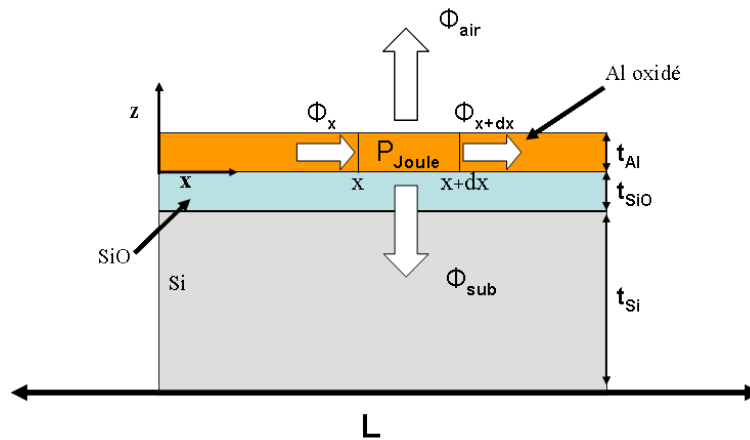


FIGURE 3.4 – Bilan thermique sur un élément infinitésimal de la piste.

Dans ce cas, le terme source de chaleur J est nul.

3.2.2 Hypothèses

Les hypothèses suivantes permettent de simplifier et résoudre les équations 3.2 et 3.3 [1, 5] :

- Le fil métallique est monodimensionnel. (Une section orthogonale à la piste est une isotherme ($\frac{\partial^2}{\partial y^2} = 0$)).
- Le flux de chaleur dissipé dans l'air est négligeable devant le flux absorbé par le substrat ($\lambda_{air} \ll \lambda_{SiO}$, où λ est la conductivité thermique des matériaux [8]) .
- Le flux de chaleur dissipé dans l'air est négligeable devant le flux diffusé latéralement dans la piste ($\lambda_{air} \ll \lambda_{aluminium}$ [8]).
- L'effet Joule ne se crée que dans la piste (La source thermique est constante et égale à $\rho \cdot J^2$ dans l'intervalle $[-L, +L]$ et nulle ailleurs).
- La résistivité de l'aluminium varie linéairement avec la température $\rho = \rho_0 \cdot (1 + \beta \cdot T) = \rho_S + \rho_0 \cdot \beta \cdot \theta$.
- Le profil de température est symétrique et maximum pour $x = 0$.
- La température tend vers la température ambiante lorsque l'on s'éloigne de la piste.
- La température et ses dérivées sont continues en $x = \pm L$.

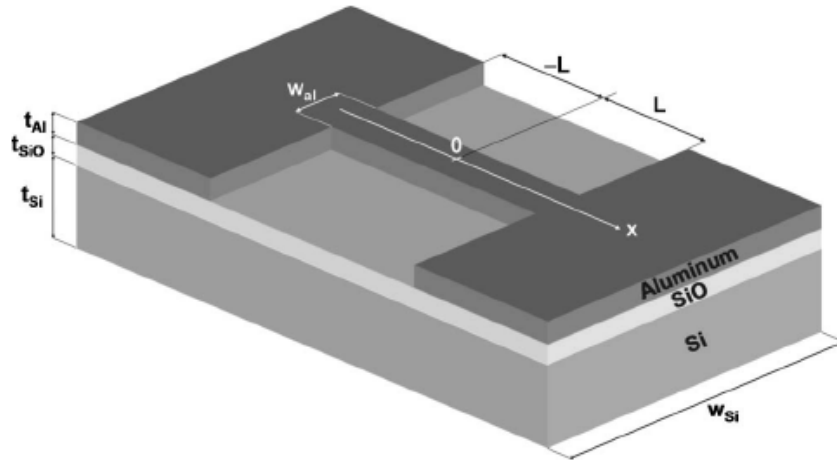


FIGURE 3.5 – Schéma de l'échantillon. Les caractéristiques physiques de l'échantillon sont résumés dans le tableau 3.1

3.2.3 Solutions

L'application des différentes hypothèses permet d'obtenir les équations différentielles suivantes pour chaque zone de l'échantillon :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{sur la piste } |x| \leq L \\ \text{sur la connexion } |x| \geq L \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_{Al} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + J^2 \cdot \rho_s + (J^2 \cdot \rho_0 \beta - \frac{h_{eff}}{t_{Al}}) \cdot \theta = 0 \\ \lambda_{Al} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{h_{eff}}{t_{Al}} \cdot \theta = 0 \end{array} \right. \quad (3.4)$$

θ est la variation de température par rapport à la température ambiante. ρ_s est la résistivité de l'aluminium à 25°C. h_{eff} est le coefficient qui caractérise le transfert thermique à travers la couche de passivation en SiO et le substrat. Son expression dépend des paramètres physiques et géométriques de l'échantillon. Enfin pour simplifier la résolution des équations, on pose les grandeurs suivantes :

$$m_1 = \sqrt{\frac{h_{eff}}{t_{Al}} - \rho_0 \beta}, \quad m_2 = \sqrt{\frac{h_{eff}}{t_{Al}} \cdot \frac{1}{\lambda_{Al}}}, \quad Q = J^2 \cdot \rho_s$$

Nous obtenons alors deux expressions :

$$\begin{cases} \text{sur la piste} \mid x \leq L & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta - m_1^2 \theta + \frac{Q}{\lambda_{Al}} = 0 \\ \text{sur la connection} \mid x \geq L & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta - m_2^2 \theta = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Les conditions aux limites fournissent des solutions de la forme :

$$\begin{cases} \text{sur la piste} \mid x \leq L & \theta(x) = A.(e^{-m_1 x} + e^{m_1 x}) + \frac{Q}{\lambda_{Al} m_1^2} \\ \text{sur la connection} \mid x \geq L & \theta(x) = B.e^{-m_2 x} \end{cases} \quad (3.6)$$

Enfin les conditions de continuités de la température en L donnent les valeurs de A et B :

$$\begin{cases} A = -\frac{Q}{\lambda_{Al} m_1^2} \cdot \frac{1}{2 \cdot \cosh(m_1 L) + 2 \frac{m_1}{m_2} \sinh(m_1 L)} \\ B = \frac{Q}{\lambda_{Al} m_1} \cdot \frac{\sinh(m_1 L) \cdot e^{m_2 L}}{2 \cdot m_2 \cdot \cosh(m_1 L) + 2 \cdot m_1 \cdot \sinh(m_1 L)} \end{cases} \quad (3.7)$$

Un point essentiel de notre modèle est l'évaluation de la grandeur h_{eff} . Cette valeur caractérise le transfert thermique entre la piste et le substrat. L'importance de la zone de contact entre ces deux éléments en fait une voie importante pour la diffusion du flux de chaleur créé dans la piste. Nous avons utilisé l'expression de h_{eff} décrite dans la référence [6] :

$$h_{eff} = \left\{ \frac{w_{Al}}{2\lambda_{Si}} \left[\delta + \frac{2}{\pi^3 \epsilon^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\pi\epsilon)}{n^3} \tanh(n\pi\delta) \right] + \frac{t_{SiO}}{\lambda_{SiO}} \right\}^{-1} \quad (3.8)$$

$\delta = 2t_{Si}/w_{Si}$ et $\epsilon = w_{Al}/w_{Si}$. Les notations utilisées sont identiques à celles du tableau 3.1.

3.2.4 Profil de température le long de la piste

La figure 3.6 représente les mesures réalisées à l'aide de notre technique (courbe rouge) et les résultats attendus par la simulation (courbe noire). Nous remarquons tout d'abord que la forme des deux courbes est similaire. Cependant la température donnée par la simulation est très supérieure à la température obtenue. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord la simulation numérique dépend fortement des paramètres physiques des différents matériaux composant l'échantillon. Or ces paramètres ne sont pas connus pour tous les matériaux constituant l'échantillon ou sont connus avec une incertitude importante. En effet la valeur de la conductivité thermique λ_{SiO} est extrapolée en utilisant la valeur des films minces ($< 80\text{nm}$) de SiO_2 , cette valeur varie entre 0.8 et $1.4 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ en fonction de l'épaisseur de la couche [4], ($1.4 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ étant la valeur de la conductivité thermique d'une couche de SiO_2 macroscopique). La couche d'isolant de notre structure est en SiO et non en SiO_2 , et il est possible que sa conductivité thermique soit plus importante que celle de SiO_2 car sa teneur en oxygène est plus faible.

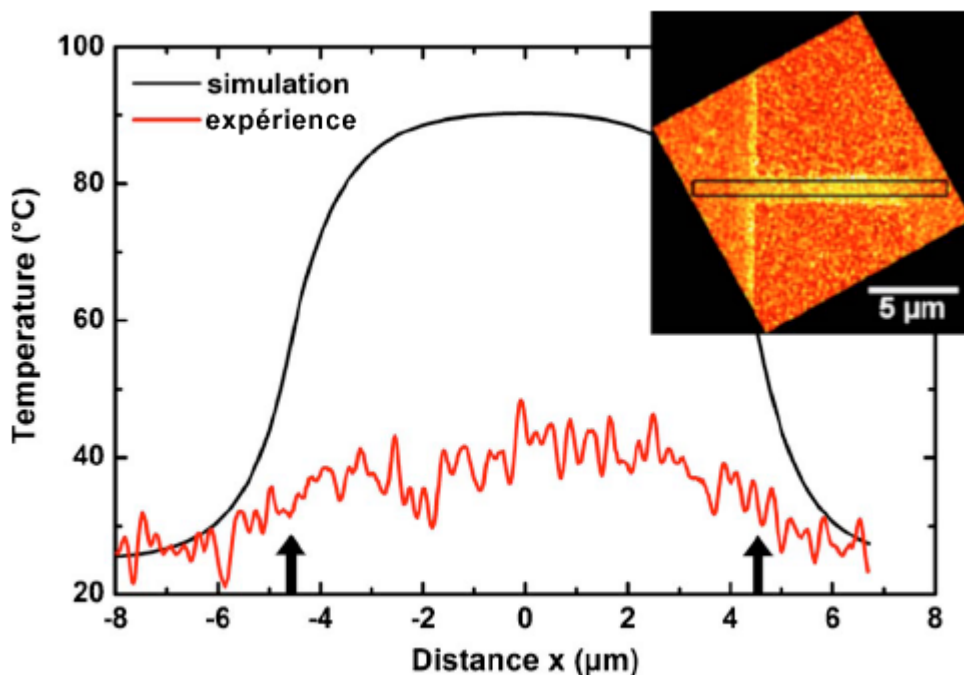


FIGURE 3.6 – (Courbe noire) Le profil est obtenu à partir de la simulation décrite dans la section 3.2. (Courbe rouge) Valeurs moyennes des lignes de l'encadré noir de l'inset (image à 9mA). Les flèches indiquent les bords de la piste.

De plus l'évaporation de l'aluminium formant la micro-piste a été réalisée dans

une atmosphère d'oxygène de manière à augmenter sa résistivité. Cette opération peut avoir fortement modifié les propriétés thermiques de la piste comme sa conductivité thermique λ_{Al} .

Ce modèle analytique, s'il permet d'avoir une vision qualitative de l'échauffement dans la piste, reste approché. Notamment le coefficient d'échange h_{eff} que nous avons utilisé n'est peut-être pas adapté. Or, c'est lui qui va déterminer la valeur de la température atteinte dans la piste. Afin d'avoir une estimation quantitative de la température, il serait préférable d'utiliser un modèle plus réaliste, par une méthode des éléments finis.

Enfin, il faut se rappeler que la température que nous mesurons est celle de la particule fluorescente qui est forcément inférieure à celle de la piste. Des pertes peuvent avoir lieu à la jonction entre la pointe et la surface. Ces pertes sont présentes dans le cas de toutes les sondes à balayage (thermocouples [6], pointes thermorésistives). Dans notre cas, l'effet peut-être renforcé par l'utilisation du mode tapping inhérent à notre mode de fonctionnement. Nous verrons dans le prochain chapitre (partie 4.4) que des approches de pointes nous permettent d'étudier les différents mécanismes de transfert de chaleur entre la pointe et la surface.

3.3 Sensibilité, précision de la mesure de température et résolution latérale

La sensibilité et la précision sont deux grandeurs très importantes pour réaliser une mesure fiable de la température d'un échantillon. La sensibilité traduit la capacité de la particule fluorescente à réagir à la température. Plus la sensibilité est grande, plus les variations de la fluorescence avec la température seront importantes et donc faciles à observer. La précision correspond aux fluctuations de la mesure de température autour de la valeur à mesurer. Elles peuvent avoir plusieurs origines comme par exemple les variations de collection de la fluorescence ou encore des variations de fluorescence dues à l'excitation.

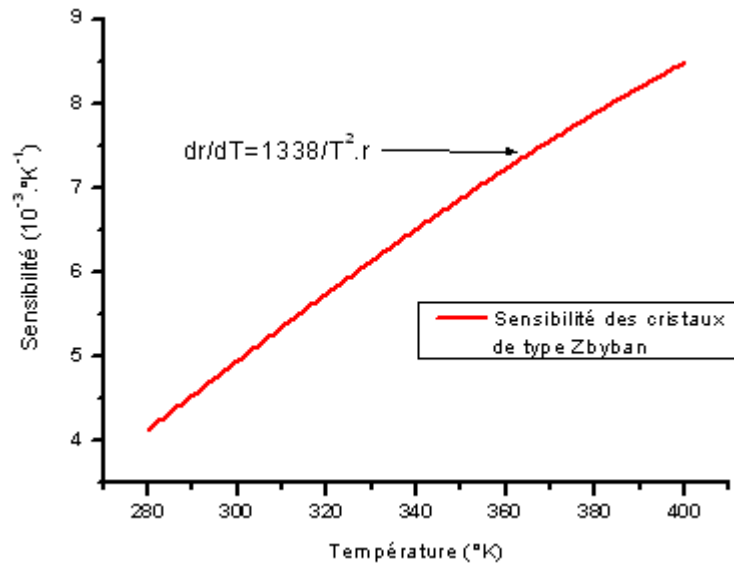


FIGURE 3.7 – Sensibilité de fragments de verre codopé à Er^{3+}/Yb^{3+} de type Zbyban

3.3.1 Sensibilité

La sensibilité correspond à la variation du rapport d'intensité de fluorescence (FIR) avec la température. En utilisant la formule 2.4, on obtient une expression de la sensibilité des particules qui a la forme suivante [10, 11] :

$$S = \frac{\partial r}{\partial T} = r \cdot \frac{\Delta E_g/k}{T^2} \quad (3.9)$$

Avec

$$r = I_{520}/I_{550}$$

La figure 3.7 représente l'évolution de la sensibilité de cristaux de verre de type Zbyban codopé avec des ions Er^{3+}/Yb^{3+} . Elle a été calculée à partir de la relation entre la température et le rapport de fluorescence (équation 3.1). Nous voyons que la sensibilité augmente avec la température. Cependant l'échauffement du cristal augmente les effets non-radiatifs qui ont pour conséquence de diminuer la fluorescence générale de la particule ce qui n'est pas pris en compte dans la formule 3.9. Enfin on peut noter que les variations du FIR avec la température

sont comprises entre $10^{-3} K^{-1}$ et $10^{-2} K^{-1}$. Cette sensibilité nous demande donc une détection fine des intensités de fluorescences des raies à 520 nm et 550 nm pour obtenir une mesure précise de la température puisqu'une variation de 1 K ne fait varier le rapport de fluorescence que de 1% au plus [12].

3.3.2 Précision

L'incertitude sur la mesure de température peut être décrite de la manière suivante :

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial r} \Delta r \quad (3.10)$$

ΔT et Δr sont les incertitudes sur la température et sur la valeur du rapport de fluorescence. En utilisant l'équation 3.9, on trouve une expression de l'incertitude en fonction des intensités de fluorescence des différents pics qui a la forme suivante [13] :

$$\Delta T = \frac{\Delta r}{r} \frac{T^2}{\Delta E_g/k}$$

Or

$$\Delta r = \frac{\partial r}{\partial I_{520}} \Delta I_{520} + \frac{\partial r}{\partial I_{550}} \Delta I_{550}$$

Donc

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta I_{520}}{I_{520}} + \frac{\Delta I_{550}}{I_{550}} \quad (3.11)$$

Enfin

$$\Delta T = \left[\frac{\Delta I_{520}}{I_{520}} + \frac{\Delta I_{550}}{I_{550}} \right] \cdot \frac{T^2}{\Delta E_g/k} \quad (3.12)$$

L'incertitude sur la mesure de température dépend donc de la précision relative de la mesure des différentes intensités de fluorescence. On comprend aisément que l'augmentation de fluorescence de la particule améliore la précision sur la

mesure. Il est intéressant de remarquer que l'élévation de température augmente l'imprécision. Les valeurs ΔI_{520} et ΔI_{550} ont plusieurs origines. Elles sont liées aux différents bruits de lecture et de conversion des tubes photo-multiplificateurs ou de la caméra utilisés pour la détection. Elles peuvent aussi avoir une origine intrinsèque à la particule utilisée. Enfin ces valeurs dépendent des variations de la source laser d'excitation. Les incertitudes sur les intensités de fluorescence ayant les mêmes causes, elles ont très probablement des ordres de grandeurs comparables ($\Delta I_{520} \approx \Delta I_{550}$). Une manière de limiter l'incertitude sur la mesure de température est donc d'utiliser des cristaux dont les intensités de fluorescence à 520 nm et 550 nm sont identiques.

3.3.2.1 Bruit d'excitation

Les fluctuations de l'intensité de la source laser excitatrice ont une influence importante sur la précision de la mesure. D'après la formule 3.12 l'incertitude sur la mesure de température peut-être approximée par l'expression suivante :

$$\Delta T \approx 2 \cdot \frac{\Delta I_{fluo}}{I_{fluo}} \cdot \frac{T^2}{\Delta E_g/k} \quad (3.13)$$

ΔI_{fluo} et I_{fluo} sont l'incertitude et l'intensité d'une des deux raies de fluorescence. La valeur I_{fluo} est proportionnelle au carré de l'intensité d'excitation puisque la fluorescence des particules est un phénomène non-linéaire impliquant l'absorption de deux photons :

$$I_{fluo} = K \cdot I_{980}^2$$

On peut donc exprimer ΔI_{fluo} en fonction de I_{980} et de ΔI_{980} qui sont respectivement l'intensité d'excitation et l'incertitude sur l'intensité d'excitation :

$$\Delta I_{fluo} = \frac{\partial I_{fluo}}{\partial I_{980}} \cdot \Delta I_{980} = 2 \cdot K \cdot I_{980} \cdot \Delta I_{980}$$

Il est donc possible d'exprimer l'incertitude sur la mesure de température due aux fluctuations de l'intensité d'excitation :

$$\Delta T \approx 2 \cdot \frac{2 \cdot K \cdot I_{980} \cdot \Delta I_{980}}{K \cdot I_{980}^2} \cdot \frac{T^2}{\Delta E_g / k}$$

$$\Delta T \approx \frac{4 \cdot \Delta I_{980}}{I_{980}} \cdot \frac{T^2}{\Delta E_g / k} \quad (3.14)$$

L'expression obtenue est comparable à l'expression 3.12 qui lie l'incertitude sur la température et l'émission de fluorescence. Une forte intensité d'excitation augmente la fluorescence et diminue l'incertitude sur la mesure cependant elle peut aussi chauffer l'échantillon ou la particule et fausser la mesure. Enfin un laser stabilisé peut avoir des variations d'intensités comprises entre 0.1% et 1% [14] et donc induire une incertitude sur la mesure comprise entre 0.3 K et 2.5 K à 298 K. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser le plus stable possible ($\frac{\Delta I_{980}}{I_{980}} < 1\%$) et des temps d'intégrations tels que les variations intensités d'excitations moyennes entre chaque mesure soient les plus faibles possibles.

3.3.3 Résolution latérale

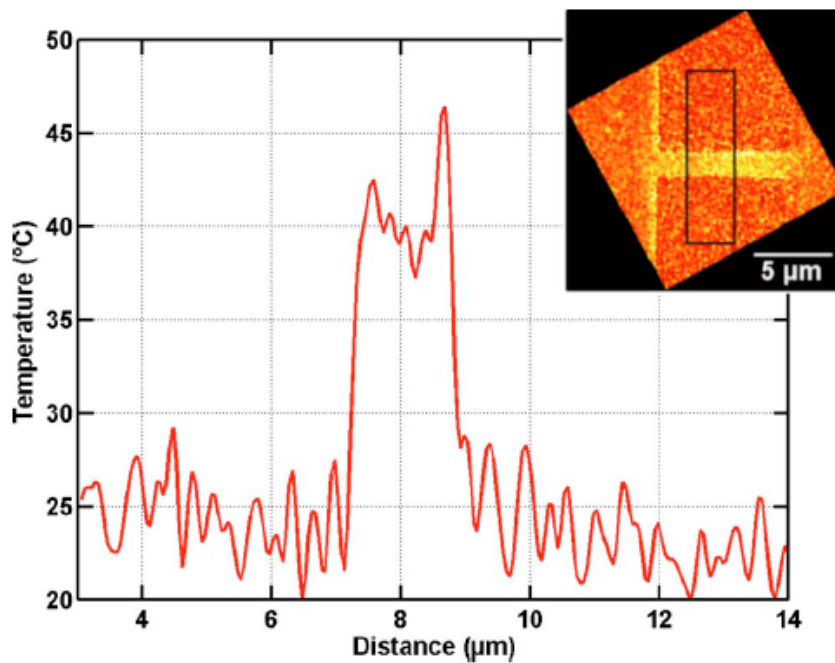


FIGURE 3.8 – Profil de température transversal à la piste. L'encadré noir de l'inset présente l'ensemble des colonnes utilisées pour obtenir la courbe.

La figure 3.8 présente une section transversale à la piste du rapport de fluorescence obtenue pour un courant de 9 mA. La figure a été convertie en température à l'aide de l'équation 3.1. L'inset de la figure montre l'ensemble des colonnes moyennées pour obtenir la courbe. La variation abrupte de la température entre la piste chauffée et le substrat qui se produit sur une distance inférieure 300 nm, nous permet d'évaluer la résolution latérale de la technique qui est pour cette mesure inférieure à 300 nm. La résolution latérale de la technique est liée à la taille de la particule que l'on utilise comme senseur thermique.

3.4 Visualisation de la rupture

Pour observer un contraste thermique important, nous avons poussé l'échantillon à la limite de ses capacités de dissipation thermique. Pendant l'acquisition d'une image avec un courant de 9.8 mA (ou une densité de $1.6 \times 10^{11} A.m^{-2}$) la rupture de la micro-piste a brutalement fait descendre le courant à 0 mA. La visualisation de la piste à l'aide d'un microscope électronique à balayage (image 3.9.b et c) a permis de visualiser deux défauts importants. Le premier est localisé au centre de la piste (partie A) est aussi visible sur la figure 3.9.a qui présente l'image AFM de la piste parcourue par un courant de 9.8 mA. Ce défaut a été créé pendant la phase de fabrication de l'échantillon et a grandi à mesure que le courant augmentait dans la piste, comme si la piste se dissociait du substrat. Cependant la rupture semble provenir du bord de la piste (partie B), c'est en effet dans cette zone que se situent les gradients thermiques les plus importants et donc les contraintes les plus importantes qui ont déplacé les atomes d'aluminium et ouvert le circuit.

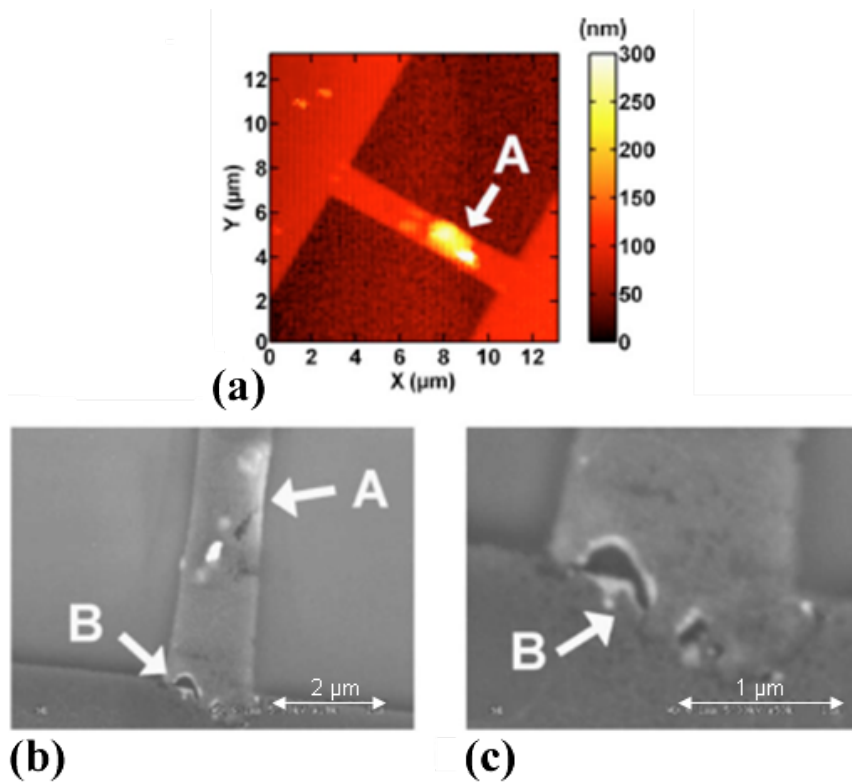


FIGURE 3.9 – (a) Image AFM de la piste parcourue par un courant de 9.8mA. (b) et (c) images réalisées avec un microscope électronique à balayage de la piste après la rupture. La zone A correspond à un défaut de la piste. La flèche notée B montre la zone de rupture de la piste.

3.5 Échantillon de nickel

Nous avons par la suite observé des pistes dont les tailles étaient proches ou inférieures à la limite de résolution de la microscopie classique. Ces pistes en nickel de largeur comprise entre 1 μm et 200 nm pour 40 μm de long (l'image 3.10.a présente un exemple de piste étudiée) ont été déposées sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde (SiO_2) de 500 nm, puis passivées par une nouvelle couche de silice (SiO_2) de 50 nm d'épaisseur. L'image 3.10.b représente un schéma de l'échantillon réalisé.

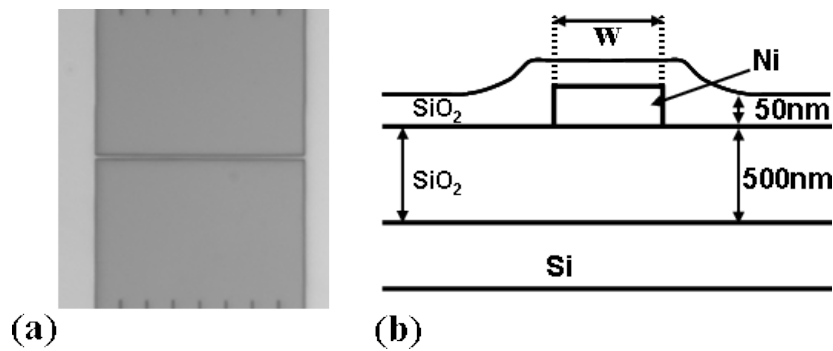


FIGURE 3.10 – (a) Image réalisée à l’aide d’un microscope optique d’une piste de nickel de 500 nm de large et 50 nm d’épaisseur, passivé par 50 nm de SiO_2 . (b) Schéma de l’échantillon. La piste a été déposée sur un substrat de silicium recouvert d’une couche de 500 nm de SiO_2 .

3.5.1 Visualisation de l’échauffement d’une piste de 500 nm de largeur.

Les mesures présentées sur la figure 3.11 ont été obtenues sur une piste de 500 nm de large. Les images 3.11.a et 3.11.b montrent la fluorescence de la particule à 520 nm et 550 nm lorsque la piste est à la température ambiante ($i=0$ mA). On remarque facilement l’augmentation du signal de fluorescence sur la piste en métal par rapport au substrat. Lorsque la piste est chauffée par un courant de 3 mA (images 3.11.c et 3.11.d), on observe une légère augmentation de l’intensité de fluorescence à 520 nm et une forte diminution de la fluorescence à 550 nm. Un comportement similaire a été observé lors des calibrations des différents cristaux. L’élévation de la température provoque dans la particule un transfert des électrons du niveau $^2S_{3/2}$ vers le niveau $^2H_{11/2}$ ce qui explique la baisse importante de la raie à 550 nm et l’augmentation de la raie à 520 nm.

Les rapports des images de fluorescence sont présentés sur la figure 3.12. Le FIR à température ambiante (image 3.12.a) présente un faible contraste qui provient de la variation des rapports d’indices de réflectivités à 520 nm et 550 nm sur le métal et le substrat. Le rapport des deux raies lorsque la piste est chauffée par un courant de 3 mA est visible sur l’image 3.12.b. Il illustre clairement l’échauffement de la piste par rapport aux zones froides de l’échantillon.

Contrairement à la piste en aluminium, la diminution de température observée dans le substrat est assez lente comme le montre le profil de température présenté

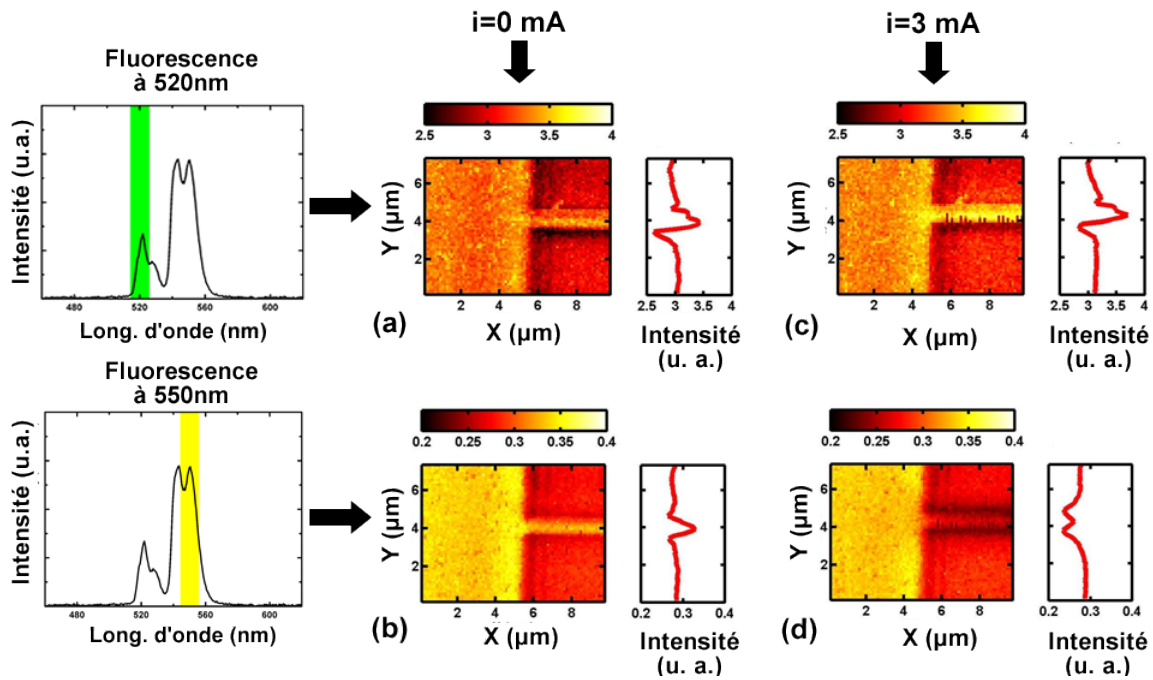


FIGURE 3.11 – Images de fluorescence de la particule lors du balayage d’une piste de nickel de 500 nm de large. Les images (a) et (b) ont été obtenues pour $i=0$ mA, (a) fluorescence à 520 nm, (b) fluorescence à 550 nm. Les images (c) et (d) ont été obtenues pour $i=3$ mA, (c) fluorescence à 520 nm, (d) fluorescence à 550 nm

sur la figure 3.12. Ce comportement différent sera expliqué à la fin de ce chapitre.

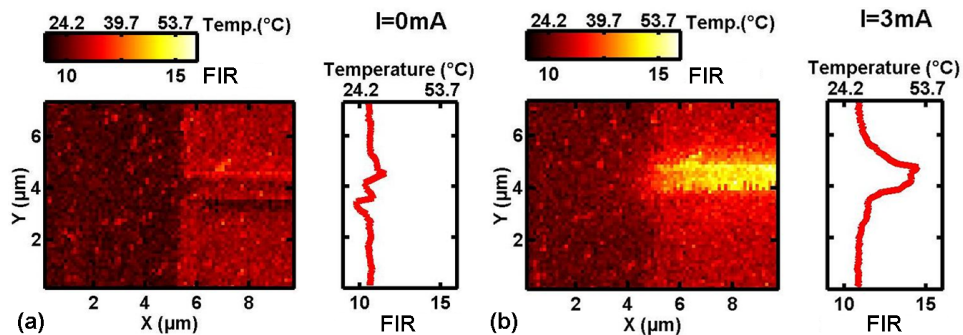


FIGURE 3.12 – Images du rapport de fluorescence. (a) Pour $i= 0$ mA (fig.3.11.a/fig.3.11.b.). (b) Pour $i= 3$ mA (fig.3.11.c/fig.3.11.d).

3.5.2 Images thermiques d’une piste de 200 nm

Dans un second temps, nous avons observé l’échauffement d’une piste dont la largeur de 200 nm est inférieure à la limite de résolution de l’optique classique.

L'image 3.13 présente la topographie et le rapport de fluorescence pour une partie de l'échantillon entre la connexion électrique et la piste pour deux courants (0 mA et 3 mA). La figure 3.13.d montre le rapport de fluorescence lorsque la piste est chauffée par un courant de 3 mA. On observe une variation nette du FIR lorsque la pointe se situe sur la piste. Mais la résolution thermique et le contraste de l'image 3.13.d est limitée. Il est possible que la pointe utilisée pour cette expérience était de mauvaise qualité. Des expériences sont actuellement en cours au laboratoire pour caractériser des pistes dont la section est inférieure à 100 nm.

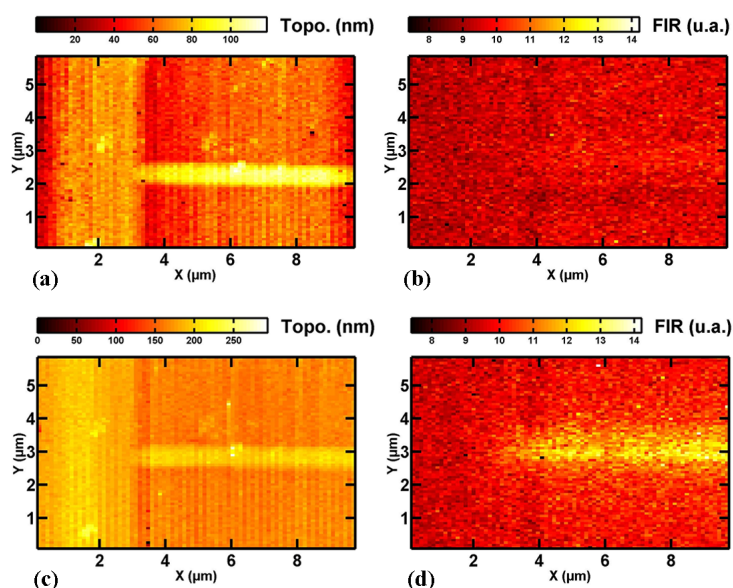


FIGURE 3.13 – Images d'une piste en nickel de 200 nm de large. Les images (a) et (c) représentent la topographie de l'échantillon. Les images (b) et (d) sont les rapports des intensités de fluorescences à température ambiante et pour un courant de 3 mA.

3.6 Mesure réalisée avec un spectromètre

Pour améliorer la technique, nous avons décidé de mesurer la fluorescence de la particule à l'aide d'un spectromètre à faible bruit. Le spectromètre a été choisi pour plusieurs raisons. Tout d'abord, en utilisant un seul appareil pour mesurer les deux raies de fluorescence, nous pouvons déterminer directement sa température. De plus, contrairement à la technique qui consiste à utiliser deux photomultiplicateurs avec deux filtres interférentiels, c'est l'ensemble du spectre qui est mesuré et la précision de la mesure s'en trouve améliorée. Enfin cette configuration permet

de doubler le flux de photons analysé par rapport à la méthode précédente car il n'y a plus de séparateur de faisceau dans le microscope.

3.6.1 Image thermique d'une piste de 1 μ m

Nous avons observé les variations de température d'une piste de nickel de 1 μ m chauffée par un courant de 6 mA à l'aide de cette technique. Identiquement aux mesures précédentes, la figure 3.14 présente trois images pour chaque mesure. Les images 3.14.a, 3.14.b et 3.14.c représentent respectivement la topographie, l'image de fluorescence à 520 nm et l'image de fluorescence à 550 nm sur une partie de l'échantillon à température ambiante. Les images 3.14.d, 3.14.e, 3.14.f correspondent aux mêmes images lorsqu'un courant de 6 mA parcourt la piste. Comme les zones d'intégration de la fluorescence sont légèrement différentes par rapport à celles utilisées avec les deux photomultiplicateurs (elles sont maintenant de [517 nm-531 nm] et de [538 nm- 556 nm]), la relation entre la température et le rapport d'intensité des deux raies est légèrement modifiée et s'exprime de la manière suivante :

$$T(I) = f\left(\frac{FIR(I)}{FIR(0)}\right) = \frac{-1303}{\ln\left(0.2560\frac{FIR(I)}{FIR(0)}\right) - 3.01} \quad (K) \quad (3.15)$$

Nous voyons sur les images de la figure 3.14 que comme pour la piste en aluminium, la fluorescence de la particule est plus importante sur la piste métallique que sur le substrat. Nous remarquons aussi des variations de la fluorescence dans la direction lente du balayage (indiquées par les différentes flèches). Ces variations proviennent des dérives du dispositif ayant lieu pendant l'acquisition d'une image.

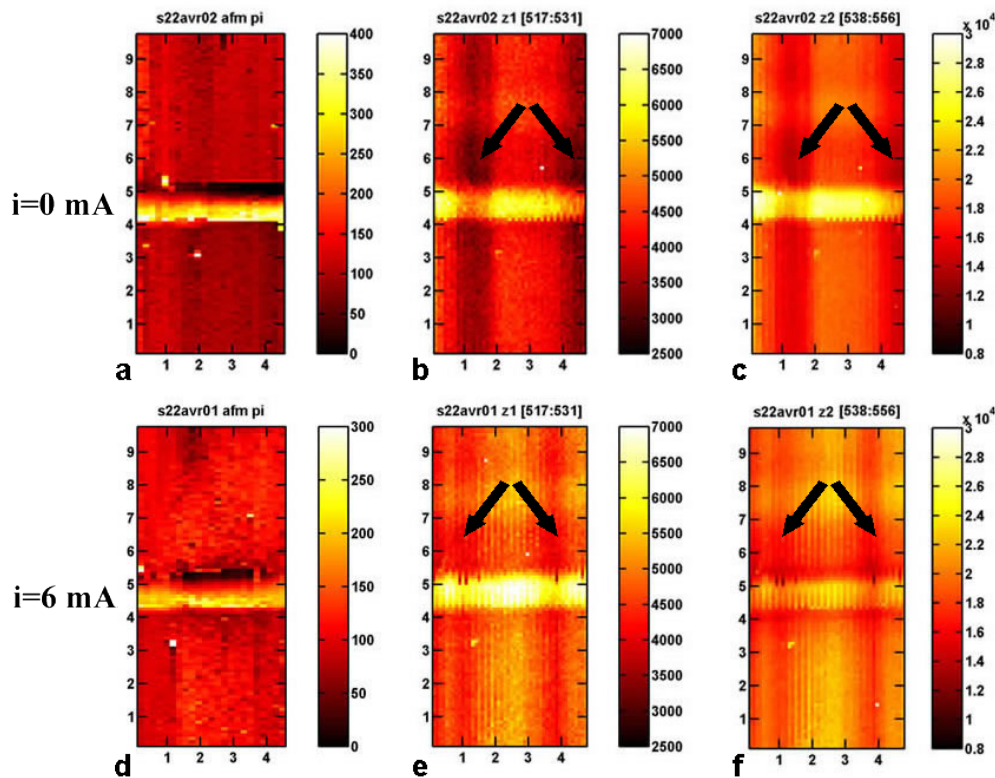


FIGURE 3.14 – Les images (a,b,c) et (d,e,f) ont été réalisées respectivement à température ambiante et lorsqu’un courant de 6 mA parcourait la piste. les images (a) et (d) représentent la topographie de l’échantillon, les images (b) et (e) la fluorescence de la particule pour les longueurs d’ondes comprises entre [517 nm-531 nm], les images (c) et (f) la fluorescence de la particule sur l’intervalle [538 nm-556 nm].

Les profils représentés sur figure 3.15 sont les valeurs moyennes calculées sur 30 colonnes des différentes images de la figure 3.14. Nous pouvons noter que les profils sont décalés verticalement. Ce décalage est vraisemblablement dû aux dérives du dispositif, il est identique pour les deux raies de fluorescence. Nous observons clairement que pour un courant de 6 mA, l’intensité de la raie à 550 nm diminue fortement sur la piste. Cette diminution est liée à l’augmentation de la température dans la piste.

La figure 3.16 représente le profil de température transversalement à la piste, calculé à l’aide des rapports de fluorescence de la figure 3.15 et en utilisant l’équation 3.15. Contrairement à la piste en aluminium, les variations de la température lorsqu’on s’éloigne de la piste sont assez lentes. Cette différence provient certainement des variations d’épaisseur de la couche de SiO_2 sur laquelle repose la piste pour les

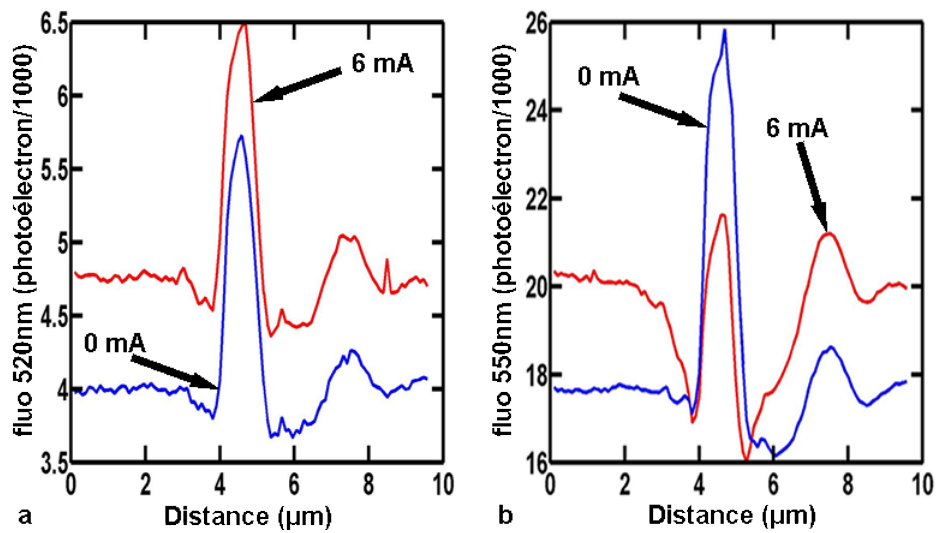


FIGURE 3.15 – Les profils de fluorescence sont moyennés sur 30 colonnes des différentes images de la figure 3.14. Profils de fluorescence de la raie à 520nm (a) et à 550nm (b) à température ambiante (courbe bleu) et lorsque la piste est chauffée à l'aide d'un courant de 6mA (courbe rouge).

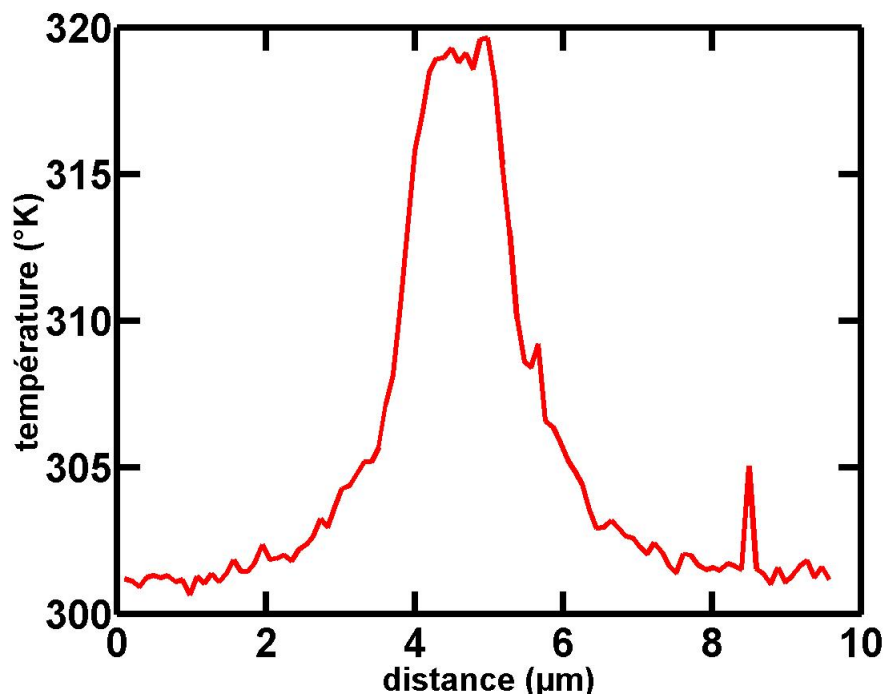


FIGURE 3.16 – Profil de température moyenné sur 30 colonnes.

deux échantillons (*SiO* pour la piste en aluminium). La piste de nickel a été déposée sur un substrat passivé par une couche de 500 nm de SiO_2 alors que l'aluminium n'a qu'une couche de passivation de 50 nm. Cette couche a un rôle très important dans la diffusion du flux de chaleur dans l'échantillon parce que sa conductivité thermique est très faible et elle est donc un bon isolant. Si la couche est très fine (50 nm), la chaleur est très rapidement diffusée dans le substrat en silicium. Pour une couche plus épaisse ce qui est le cas de la piste de nickel, la chaleur est transmise plus difficilement au substrat et se diffuse dans l'ensemble de la couche de passivation comme l'illustre la figure 3.17.

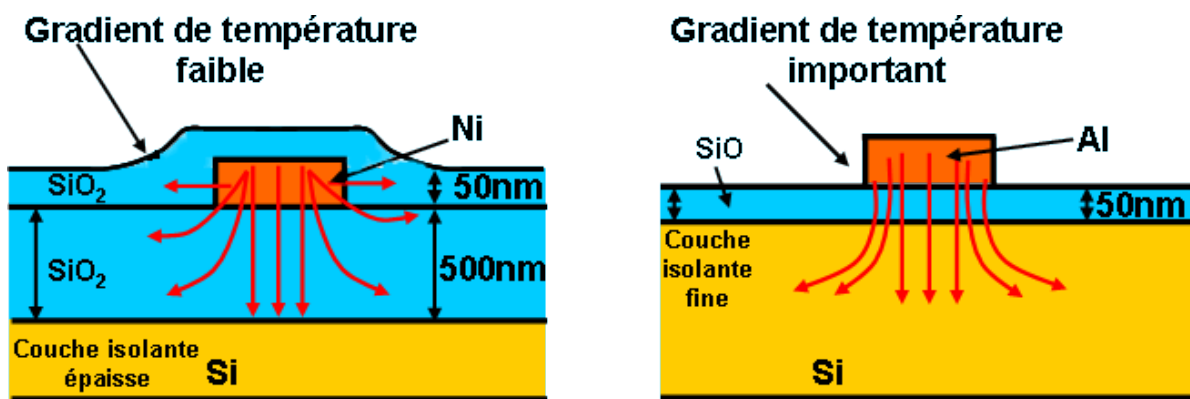


FIGURE 3.17 – schémas représentant la diffusion thermique au travers de la couche de passivation et de silicium pour les deux échantillons étudiés

Nous montrons maintenant sur la figure 3.18 le rapport d'intensité de fluorescence des deux raies pour 0 mA et 6 mA. Nous voyons que, pour un courant nul, aucun contraste n'est visible sur l'image du rapport et que les dérives se sont totalement compensées. Pour un courant de 6 mA, les dérives sont aussi compensées mais on distingue très clairement une augmentation du rapport d'intensité (et donc de la température) sur la piste.

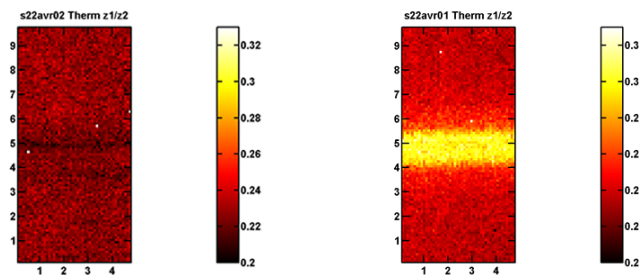


FIGURE 3.18 – Images du rapport de fluorescence (a) à température ambiante (fig.3.14.b/fig.3.14.c), (b) lorsque la piste est chauffé par un courant de 6mA (fig.3.14.e/fig.3.14.f)

3.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que la technique permet de mesurer la température et de visualiser l'échauffement dans des pistes métalliques parcourues par un courant constant. La résolution latérale de la technique est inférieure à 300nm. Elle est principalement liée à la taille de la particule que l'on fixe à l'extrémité de la pointe. Cependant cette résolution reste une estimation et il serait intéressant d'imager des nanostructures telles que des nanotubes de carbones dont la taille est inférieure à 100 nm pour connaître précisément le lien entre la taille du cristal utilisé et sa résolution.

Nous avons aussi pu remarquer que la mesure de la température est inférieure à celle donnée par une simulation. Ce désaccord peut être du à l'insuffisance du modèle utilisé mais aussi à un mauvais transfert thermique entre la pointe et la surface. Nous pouvons noter que des désaccords ont souvent été mentionnés dans la littérature, notamment dans le cas des sondes à thermocouples [6]. Le design de la pointe a un rôle important dans diffusion du flux thermique. La pointe idéale conjugue deux propriétés, le transfert thermique entre la particule et l'échantillon doit être le meilleur possible et la diffusion du flux thermique dans la pointe doit être minimisée. Il serait donc intéressant d'utiliser des pointes fabriquées avec des métaux à faibles conductivités thermiques comme par exemple le titane qui possède une conductivité thermique très inférieure au tungstène ($\lambda_{titane} = 21.9 W.m^{-1}.K^{-1} < \lambda_{tungstene} = 173 W.m^{-1}.K^{-1}$). Enfin l'utilisation des cristaux structurés comme des nanoparticules en PbF_2 à la place des particules de verres amorphes permettrait d'optimiser la transmission des vibrations (les phonons)

entre l'échantillon et la sonde fluorescente pour améliorer la transmission de la chaleur.

Pour finir, le bruit sur la mesure de température reste encore un problème. Pour améliorer la précision plusieurs solutions sont possibles. Il faut tout d'abord utiliser des particules les plus fluorescentes possibles. La stabilité du laser exciteur a aussi un rôle important dans la précision des mesures. L'utilisation d'un laser bas-bruit ou d'un dispositif de type stabler peut permettre d'atteindre des précisions telles que $\Delta T_{1\text{ mesure}} \ll 1K$.

Dans le chapitre suivant, nous allons visualiser l'échauffement de pistes alimentées par des courants alternatif.

Bibliographie

- [1] Shirley, C. G., (1985). "Steady-state temperature profiles in narrow thin-film conductors." *Journal of Applied Physics* 57(3) : 777-784.
- [2] Cahill, D. G. and T. H. Allen (1994). "Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO_2 and TiO_2 optical coatings." *Applied Physics Letters* 65(3) : 309-311.
- [3] Ju, Y. S., (2005). "Phonon heat transport in silicon nanostructures." *Applied Physics Letters* 87(15) : 153106-3.
- [4] Yamane, T., N., Nagai, S.-I., Katayama, M., Todoki, (2002). "Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 3 omega method." *Journal of Applied Physics* 91(12) : 9772-9776.
- [5] Durkan, C., M. A., Schneider, M. E., Welland, (1999). "Analysis of failure mechanisms in electrically stressed Au nanowires." *Journal of Applied Physics* 86(3) : 1280-1286.
- [6] Wang, P., A., Bar-Cohen, B., Yang, G. L., Solbrekken, A., Shakouri, (2006). "Analytical modeling of silicon thermoelectric microcooler." *Journal of Applied Physics* 100(1) : 014501-13.
- [7] Saint-Blanquet, C. & B. Fourcher. (2001). Cours : "Conduction de la chaleur".
- [8] Frank, M. W., (1988) "Heat and Mass transfer", Addison-Wesley.
- [9] Shi, L., (2001). "Mesoscopic Thermophysical Measurements of Microstructures and Carbon Nanotubes." Ph D Thesis, University of California, Berkeley.
- [10] Dong, B., T., Yang, M. K., Lei, (2007). "Optical high temperature sensor based on green up-conversion emissions in Er^{3+} doped Al_2O_3 ." *Sensors and Actuators B : Chemical* 123(2) : 667-670.

- [11] Dong, B., D. P., Liu, X. J., Wang, T., Yang, S. M., Miao, C. R., Li, (2007). "Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er^{3+}/Yb^{3+} codoped Al_2O_3 ." Applied Physics Letters 90(18) : 181117-3.
- [12] Dos Santos, P. V., M. T., De Araujo, A. S., Gouveia-Neto, J. A. M., Neto, A. S. B., Sombra, (1998). "Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er^{3+}/Yb^{3+} codoped chalcogenide glass." Applied Physics Letters 73(5) : 578-580.
- [13] Maurice, E., G., Monnom, B., Dussardier, A., Saissy, D. B., Ostrowsky, G. W., Baxter, (1995). "Erbium-doped silica fibers for intrinsic fiber-optic temperature sensors." Applied Optics 34(34) : 8019.
- [14] Data Sheet : Laser Diode Module, LQN Series, Newport.

Chapitre 4

Imagerie thermique en courant alternatif

Nous avons présenté au chapitre précédent les résultats des expériences réalisées en chauffant les échantillons avec un courant continu. Mais il est aussi possible d'effectuer des mesures en alimentant les structures avec un courant alternatif. Un des intérêts majeurs de cette technique est d'améliorer le rapport signal sur bruit des mesures et de permettre une observation précise de la diffusion de la chaleur dans les échantillons.

Dans une première partie, je présenterai un modèle qui permet d'évaluer les temps de thermalisation des échantillons que nous avons étudiés par cette nouvelle méthode. Puis nous nous intéresserons au principe de la mesure d'échauffements par des courants alternatifs et nous analyserons le signal obtenu en observant l'échauffement d'une piste de 200nm de large. Nous essaierons ensuite de comprendre les limites de l'expérience. Enfin dans une dernière partie, nous étudierons les transferts de chaleur entre la pointe et la surface.

4.1 Temps de thermalisation des nanofils de nickel.

Avant de chauffer les nanostructures avec des courants modulés, il est important de connaître les temps de thermalisation des échantillons que nous utilisons. Nous avons utilisé les résultats présentés aux références [1] et [2] pour estimer les temps

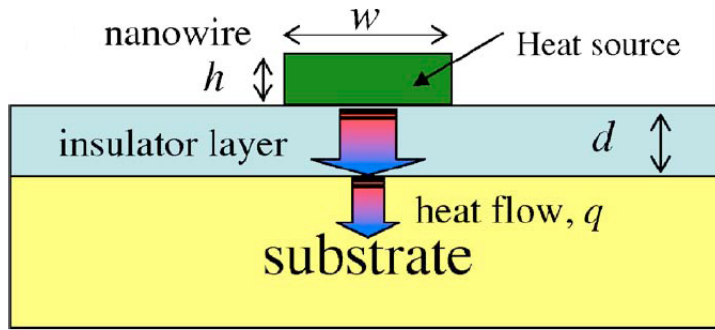


FIGURE 4.1 – Schéma d'un nano-fil déposé sur un substrat de silicium isolé par une couche de silice d'épaisseur d .

de thermalisation des différents nanofils de nickel que nous avons utilisés. Les références [1, 2] modélisent la réponse temporelle d'un nanofil déposé sur un substrat de silicium passivé par une couche de silice. La figure 4.1.a présente un schéma de l'échantillon modélisé. Le fil d'épaisseur h et de largeur w est supposé infiniment long. Il est déposé sur une couche de silice d'épaisseur d .

A l'aide d'un calcul numérique, les auteurs ont estimé les temps d'échauffement et de refroidissement d'un nanofil de largeur $w = 200 \text{ nm}$, de hauteur $h = 10 \text{ nm}$ et de conductivité thermique $\rho = 7,25 \cdot 10^{-8} \Omega.m$. Le fil est chauffé par un pulse de courant de densité $J = 10^{12} \text{ A.m}^{-2}$ pendant $t = 5 \mu s$. La figure 4.2 présente les résultats obtenus pour différentes couches d'oxyde comprises entre 100 nm et 5600 nm. L'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde augmente la température maximale atteinte par le dispositif mais aussi le temps de thermalisation de la piste pendant la phase d'échauffement et la phase de refroidissement. Ce résultat est conforme à nos attentes puisque l'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde restreint la diffusion de flux de chaleur dans le substrat et augmente donc la température dans la piste et son temps de thermalisation.

Enfin ce résultat nous permet d'estimer le temps de thermalisation des échantillons que nous avons utilisés. Le temps de thermalisation des nanofils est inférieur à 10 μs . Comme nous le verrons dans les prochains paragraphes, ce temps reste très inférieur aux périodes d'échauffements (par effet Joule) que nous avons utilisées. Nous estimons que le temps de thermalisation de la particule fluorescente est inférieur ou du même ordre de grandeur que celui des pistes puisque ses dimensions sont similaires ou inférieures aux dimensions des pistes modélisées.

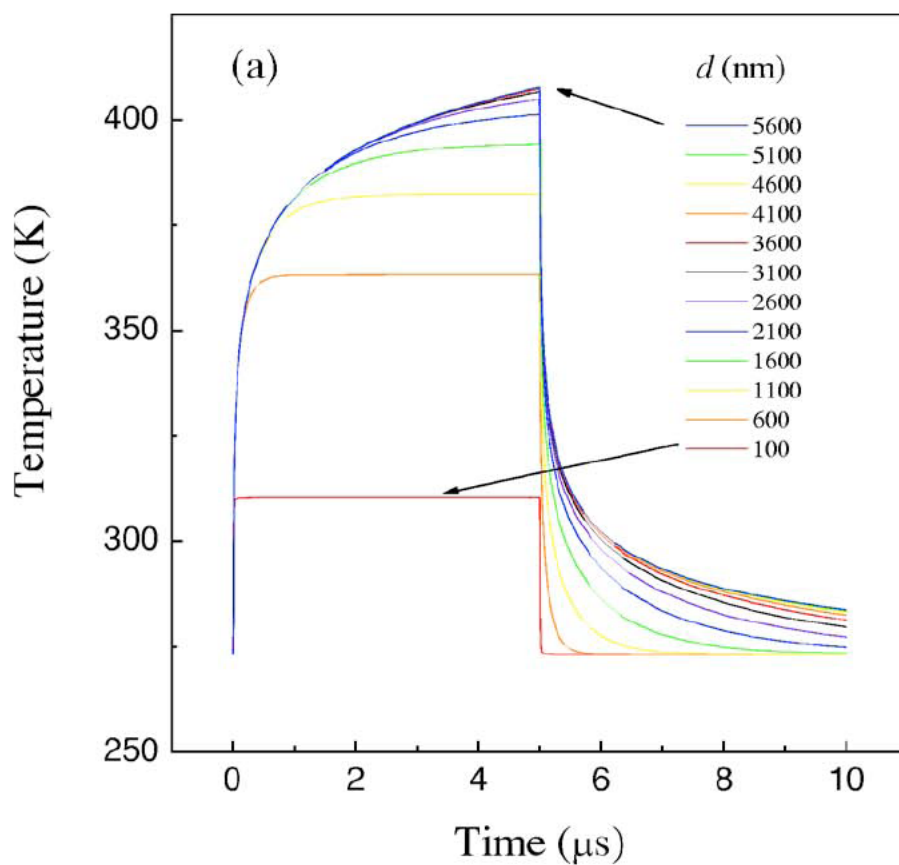


FIGURE 4.2 – Augmentation de température en fonction de temps pour plusieurs tailles de la couche d'oxyde

4.2 Visualisation de l'échauffement avec un courant modulé

4.2.1 Principe de la mesure

La figure 4.3 illustre le principe des mesures que nous avons réalisées en alimentant l'échantillon par un courant alternatif. Le dispositif est chauffé par un courant en créneaux positifs. Le laser exciteur qui crée la fluorescence de la particule n'est pas modulé et sa puissance est maintenue constante. Contrairement aux expériences réalisées en courant continu, nous mesurons exclusivement les variations de la raie de fluorescence à 550nm des ions Er^{3+} car cette raie possède la sensibilité avec la température la plus importante. Lorsque la particule se trouve dans un endroit où la température n'est pas modulée (loin de la piste chauffée) son émission de fluorescence n'est pas modulée et le signal détecté est nul. Par contre, si elle se trouve sur une zone assez proche de la piste où la température est modulée par effet Joule, il y a modulation de la fluorescence et détection d'un signal.

Nous montrons sur la figure 4.4 les images topographiques (a) et optiques (b) d'une piste de nickel de 200nm de large modulée par un courant en créneau $I = 2.6mA_{module} + 1.28mA_{offset}$ à une fréquence de 326Hz. Une augmentation du signal optique est clairement visible lorsque la particule fluorescente se trouve sur la piste.

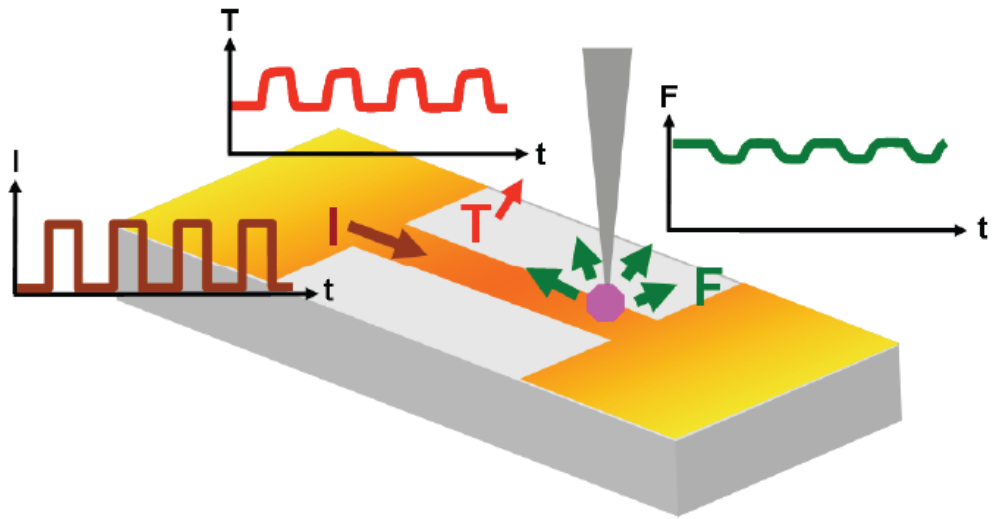


FIGURE 4.3 – Schéma de la modulation de température et de fluorescence en fonction du courant injecté dans la piste (lorsque la particule est suffisamment proche de la piste chauffée).

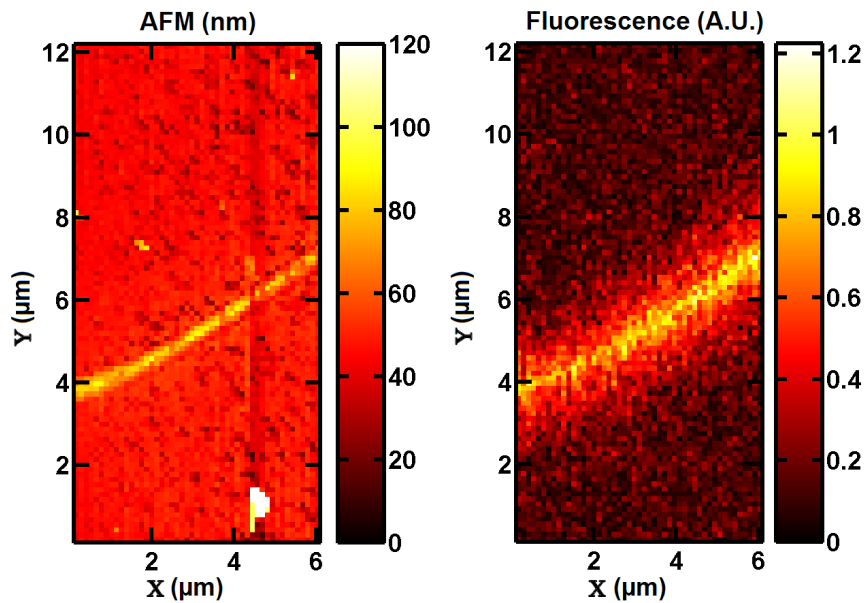


FIGURE 4.4 – Images (a) topographique et (b) de fluorescence modulée d'une piste de 200nm en nickel chauffée par un courant en créneau $I = 2.6mA_{module} + 1.28mA_{offset}$ à une fréquence de 326Hz.

4.2.2 Influence du champ proche optique et analyse du signal

L'interprétation du signal obtenu en courant modulé est plus complexe que dans le cas d'une alimentation par un courant continu. En un point donné sur la surface, la fluorescence $F(x,y)$ de la particule va dépendre à la fois de la température T , mais aussi de l'intensité du champ local qui va l'exciter. Nous pouvons séparer la contribution du champ local de celle de la température et écrire que la fluorescence au point (x,y) sur la surface s'écrit comme le produit de deux fonctions :

$$F(x, y, T) = F_{map}(x, y) \cdot f(T(x, y)) \quad (4.1)$$

Dans cette relation, $F_{map}(x, y)$ représente l'intensité de fluorescence émise pour une température constante sur la surface. F_{map} dépend du champ local présent sur l'échantillon (le champ excitateur) ainsi que de la façon dont la fluorescence va être réfléchi ou diffracté vers le détecteur (les effets ayant lieu à l'émission). Par exemple, nous avons vu au chapitre précédent que l'intensité de fluorescence était plus importante sur la piste métallique que sur le substrat. Nous donnerons un autre exemple dans le paragraphe suivant.

La fonction $f(T(x, y))$ décrit comment la fluorescence est affectée par la température. Cette fonction est caractéristique du matériau fluorescent utilisé. Par exemple, dans notre cas, elle décrit comment l'intensité de la raie de l'erbium à 550 nm va diminuer avec la température. Si nous considérons que la diminution d'intensité de fluorescence de cette raie est uniquement due à un transfert vers le niveau adjacent (nous négligeons tout autre processus non radiatif comme par exemple les processus multiphonons), alors nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} \frac{I_{520}}{I_{550}} = r = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \\ I_{520} + I_{550} = I_{total} = Cte \end{cases} \quad (4.2)$$

La grandeur I_{total} représente la fluorescence des deux raies lorsque la particule est dans l'air et qu'elle n'est pas perturbée par le milieu extérieur comme par exemple des variations de réflexion des différentes parties d'un échantillon.

La résolution de ce système d'équation nous conduit à la relation suivante :

$$I_{550}(T) = \frac{I_{total}}{1 + r(T)} \quad (4.3)$$

La fonction $f(T(x, y))$ varie comme $I_{550}(T)$. Cette fonction décroît lorsque la température augmente.

Comme nous allons moduler le courant dans la piste et détecter les variations de fluorescence provoquées par la modulation de température qui en résulte, le signal peut se mettre simplement sous la forme suivante :

$$S(x, y) = F(x, y, T_{min}) - F(x, y, T_{max}) = F(x, y, T_{amb}) - F(x, y, T_{max}) \quad (4.4)$$

Cette relation est une approximation, qui considère que l'on mesure, à l'aide de la détection synchrone, la différence de fluorescence entre la température maximale et la température minimale. Cette approximation est valable si le temps de thermalisation de la piste et de la particule sont beaucoup plus courts que la période de modulation du courant. Dans notre cas, comme nous allons travailler à des fréquences inférieures au kilohertz et que les temps de thermalisation sont de l'ordre de la microseconde, cette approximation est valable.

En remplaçant la fonction F par le produit des fonctions explicitées précédemment (équation 4.1) le signal mesuré peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned} S(x, y) &= F_{map}(x, y) \cdot f(T_{amb}(x, y)) - F_{map}(x, y) \cdot f(T_{max}(x, y)) \\ &= F_{map}(x, y) \cdot [f(T_{amb}(x, y)) - f(T_{max}(x, y))] \end{aligned} \quad (4.5)$$

A partir de cette relation, nous voyons que, pour avoir une description de la distribution de température sur la surface, nous pouvons diviser le signal mesuré en courant modulé $S(x, y)$ par la distribution de fluorescence sur la surface $F_{map}(x, y)$:

$$\frac{S(x, y, \Delta T)}{F_{map}(x, y)} = [f(T_{amb}(x, y)) - f(T_{max}(x, y))] \quad (4.6)$$

Cette normalisation permet de s'affranchir des variations spatiales de la fluorescence qui ne proviennent pas des variations de température. Nous donnons dans le paragraphe suivant un exemple de normalisation.

4.2.3 Exemple de normalisation

Nous montrons sur la figure 4.5 la topographie d'une piste de 200 nm de large, l'image thermique correspondante obtenue en courant modulé $S(x, y, \Delta T)$ et l'image des variations de fluorescence $F_{map}(x, y)$ en l'absence de courant. L'image thermique $S(x, y, \Delta T)$ a été obtenue en modulant le courant dans la piste à une fréquence de 543 Hz avec un courant $I = 2mA_{module} + 1mA_{offset}$. L'image de fluorescence $F_{map}(x, y)$ a été obtenue pour un courant nul en modulant l'intensité du laser exciteur à la même fréquence que le courant et en détectant simplement les variations de fluorescence sur la surface. Des profils verticaux extraits de ces images sont présentés sur la figure 4.6 et 4.7.

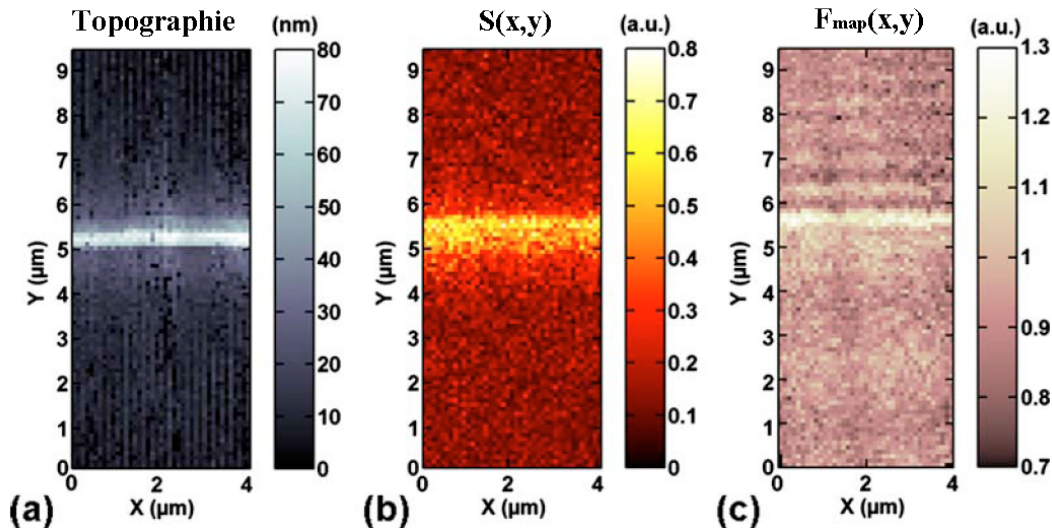


FIGURE 4.5 – Images topographique (a) de fluorescence modulée (b) et du champ local (c) à la surface d'une piste de nickel de 200nm de large.

Comme nous pouvons le voir la fluorescence (courbe bleu) augmente lorsque la particule se situe sur la piste et présente des interférences dans la partie droite du profil. De même la fluorescence modulée (courbe noire) augmente lorsque la pointe est proche ou sur la piste. Cependant on peut observer une légère dissymétrie (flèche noire) qui se produit lorsque la pointe se situe sur le bord supérieur de la piste. Il est vraisemblable que cette dissymétrie soit provoquée par l'augmentation de la fluorescence sur ce bord. Afin de le vérifier, nous avons divisé le profil $S(y, \Delta T)$, par le profil $F_{map}(y)$.

Nous pouvons remarquer que la normalisation a fait disparaître l'augmentation

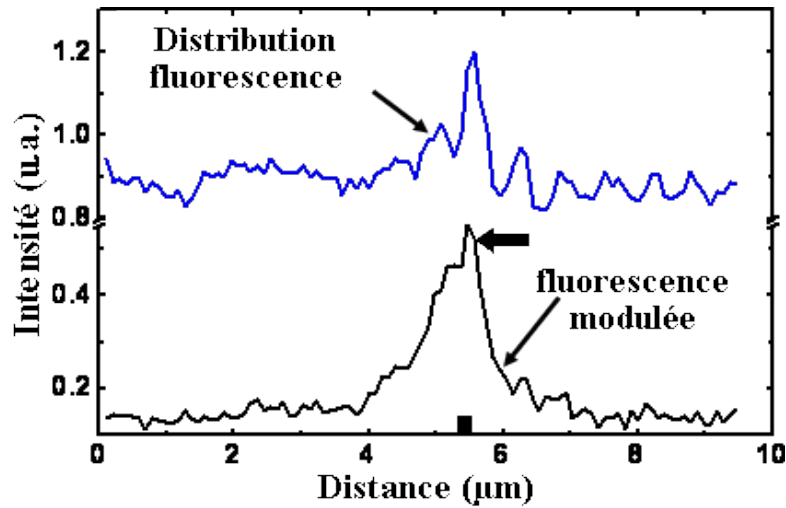


FIGURE 4.6 – (Courbe bleu) Profil du champ excitateur localisé à la surface de l'échantillon. (Courbe noir) Profil de la fluorescence modulée . Les profils sont des valeurs est moyennées sur 10 colonnes des l'image 4.5.b et c.

subite du signal observé pendant la mesure de fluorescence modulée. Conformément à ce que l'on pouvait attendre le profil du signal de fluorescence modulée normalisée est symétrique par rapport à la piste.

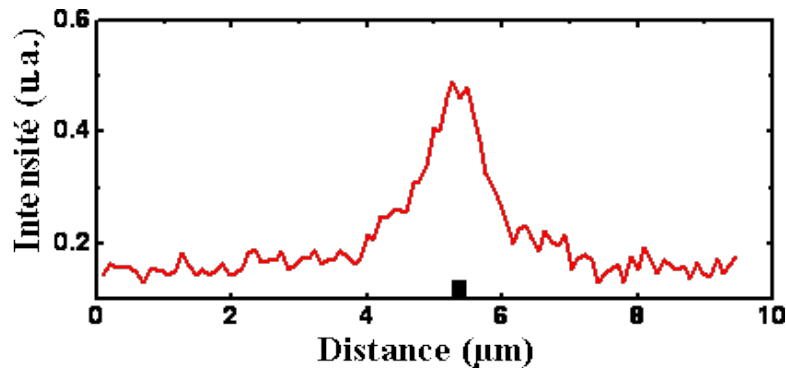


FIGURE 4.7 – Profil de l'intensité modulée thermiquement normalisé par la distribution du champ excitateur à la surface de l'échantillon.

4.3 Fréquence d'excitation et bande passante de la sonde

Le choix de la fréquence de modulation du courant parcourant la piste est très important. Le bruit diminuant fortement avec la fréquence, il est préférable de

moduler la piste à des fréquences supérieures à la centaine de hertz. Cependant il faut aussi rester dans la bande-passante du matériau fluorescent pour obtenir un signal modulé observable à l'aide d'une détection synchrone. La figure 4.8 présente la bande-passante d'une particule de verre codopé aux ions Yb^{3+}/Er^{3+} . Comme nous pouvons le voir, le matériau agit comme un filtre passe-bas dont la fréquence de coupure à 3dB est proche du kilohertz. La bande-passante des particules est liée au temps de vie du niveau $^4S_{3/2}$ de la particule qui est de l'ordre de la milliseconde [5]. Nous avons donc décidé de moduler de chauffer les nano-pistes à l'aide de courants modulés à des fréquences inférieures au kilohertz.

4.4 Observation des transferts thermiques

Nous allons maintenant nous consacrer à une étude du transfert de la chaleur entre la pointe et la surface. La température que nous mesurons lorsque l'on observe les variations du FIR est la température de la particule fluorescente placée au bout de la pointe. Cette température est sans doute différente de celle de l'échantillon car des pertes thermiques peuvent avoir lieu dans la zone de contact entre la pointe et la surface. Ces pertes peuvent être dues à des résistances thermiques entre la pointe et l'échantillon ou encore provenir du mode d'acquisition (mode tapping).

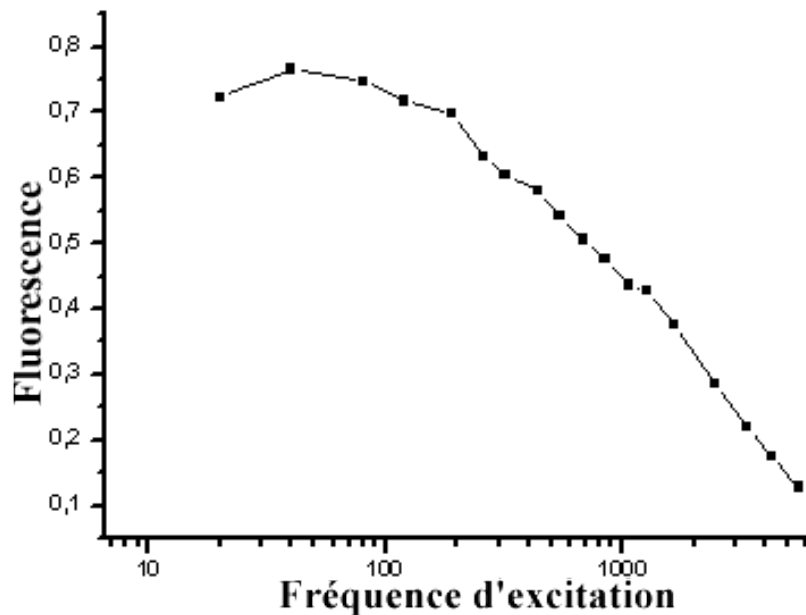


FIGURE 4.8 – Courbe de l'intensité de fluorescence détectée à excitation constante en fonction de la fréquence pour une particule de Zbyban .

4.4.1 Approche de pointe sur une distance de 4 μm

4.4.1.1 Influence du champ proche

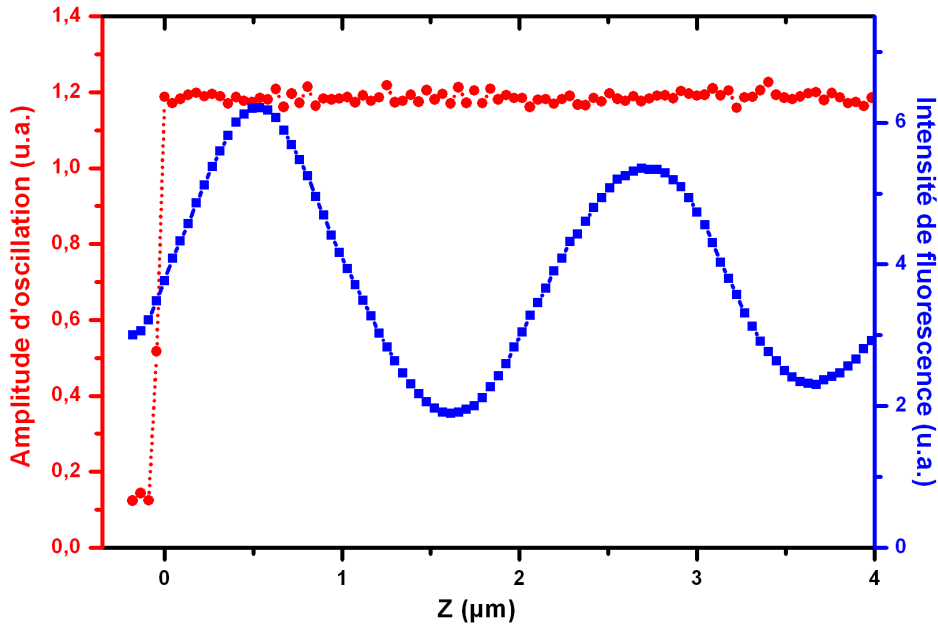


FIGURE 4.9 – La courbe bleu représente les variations de l’intensité de fluorescence de la particule en fonction de la distance entre la piste de 500nm et la pointe. La courbe rouge représente l’amplitude d’oscillation de la pointe, elle est nulle lorsque la pointe et l’échantillon sont en contact et constante lorsque la pointe est au dessus de l’échantillon.

Comme nous l’avons vu au paragraphe précédent, la technique que nous utilisons pour observer les échauffements créés par des courants modulés est sensible aux distributions de champs localisés près de la surface. La figure 4.9 présente la variation du signal de fluorescence de la particule lorsque celle-ci s’approche de la piste de nickel de 500 nm de large. On observe des interférences qui résultent de la somme des champs (laser à 980 nm) incidents et des champs réfléchis sur la surface comme l’illustre la figure 4.10. Ces interférences font fortement varier l’intensité de fluorescence de la particule qui peut être multipliée par 3 entre l’intensité la plus faible et la plus forte. L’influence de la distribution du champ d’excitation est donc très importante pour ce type de mesure et va fortement modifier le signal thermique mesuré lors de l’approche.

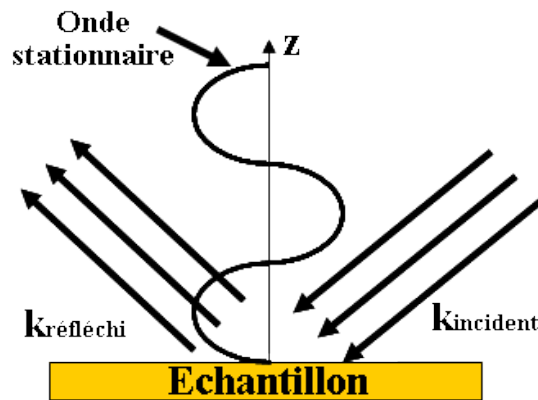


FIGURE 4.10 – schéma de la distribution du champ électromagnétique à la surface de l'échantillon. La somme des champs incidents et réfléchis crée une onde stationnaire à la surface de l'échantillon.

4.4.1.2 Signal thermique

Pour étudier les variations du transfert thermique en fonction de la distance pointe-échantillon, nous avons réalisé des approches de pointe sur une piste en nickel de 500nm de large (voir figure 4.11). La piste a été chauffée par un courant $I = 3.75mA_{module} + 1.8mA_{offset}$. La courbe bleue de la figure 4.12 présente les variations du signal de fluorescence modulée. La courbe présente deux zones distinctes. Lorsque la pointe se situe dans la zone A, elle oscille librement au-dessus de la piste chauffée, comme le représente la figure 4.11.a, le signal thermique détecté provient de la conduction dans l'air du flux de chaleur modulé. On observe deux augmentations inattendues du signal qui correspondent aux deux maximums de l'intensité de fluorescence de la particule que nous avons observés à la figure 4.9. La courbe montre qu'un signal thermique est présent jusqu'à 3.5 μm à 4 μm au-dessus de la surface.

Si la pointe se situe dans la zone B (figure 4.11.b), elle est alors en contact avec l'échantillon et on observe une forte diminution de l'amplitude l'oscillation et une augmentation abrupte de l'intensité de fluorescence modulée. L'augmentation du signal de fluorescence modulée provient très probablement du changement du mode de transfert de la chaleur entre la piste et la particule qui est passée d'un transfert par conduction dans l'air à un transfert solide-solide beaucoup plus efficace.

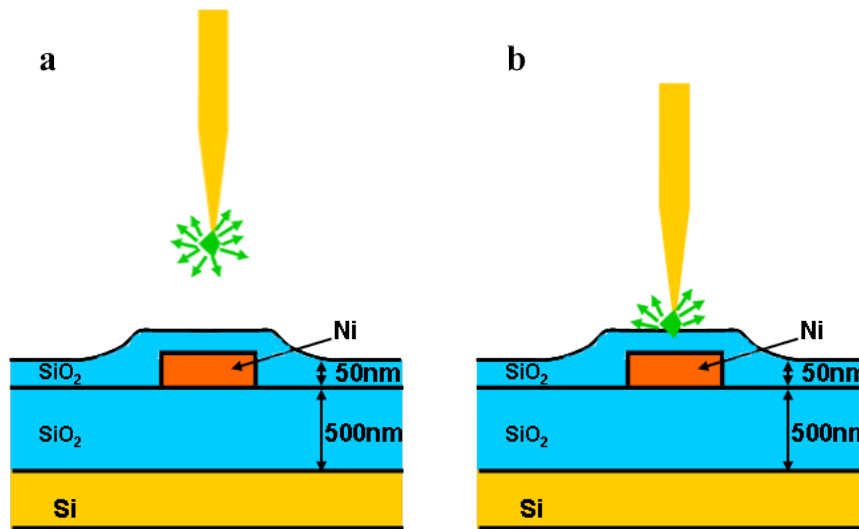


FIGURE 4.11 – schéma de l’approche de pointe réalisée. (a) La pointe oscille librement, le signal thermique détecté provient de la conduction dans l’air. (b) La pointe n’oscille plus, le transfert thermique s’effectue par conduction entre solides.

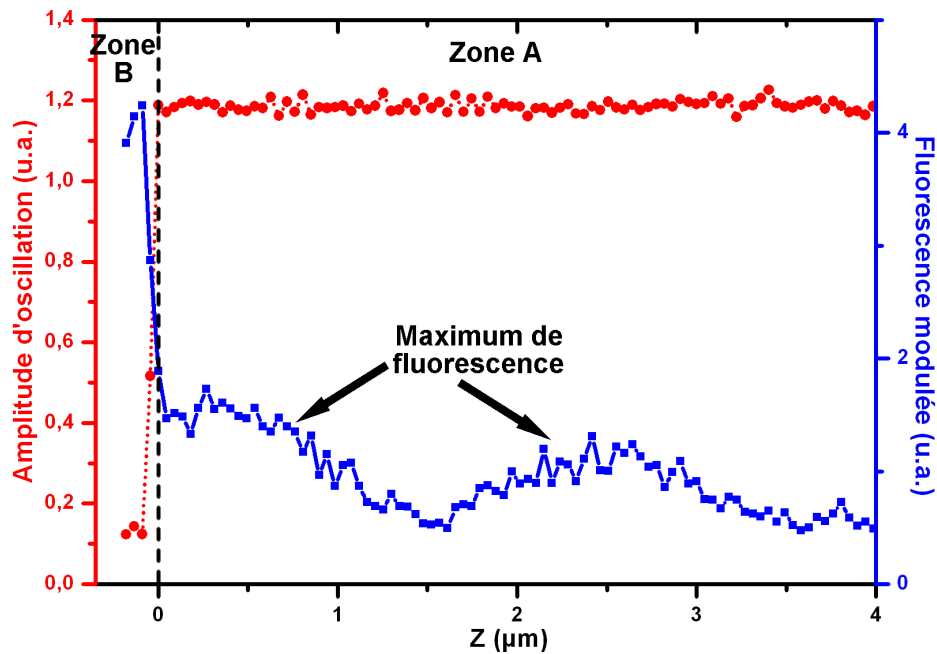


FIGURE 4.12 – La courbe bleu représente la modulation thermique de la fluorescence. La courbe rouge représente l’amplitude d’oscillation de la pointe

4.4.2 Approche de pointe courte distance (600nm)

Nous montrons sur la figure 4.13 les variations du signal modulé thermiquement pour des distances entre la piste et l'échantillon inférieures à 600 nm. Ces mesures plus précises qu'au paragraphe 4.4.1, nous apportent une compréhension fine des mécanismes de transferts thermiques entre la pointe et l'échantillon. Les mesures présentées sur la figure 4.13 ont été normalisées par une mesure d'intensité de fluorescence en fonction de la distance pointe-échantillon de manière à observer seulement les effets thermiques sur la fluorescence de la particule. Comme on le voit la courbe possède quatre zones. La zone A correspond aux mesures prises alors que la pointe oscille librement au-dessus de la piste chauffée, Le signal de fluorescence n'est pas nul, ce qui indique qu'un transfert de chaleur a lieu par conduction dans l'air entre la piste et la particule. Ce signal augmente jusqu'au contact entre les deux objets. A une distance de quelques nanomètres avant le contact (zone B), l'amplitude de vibration de la pointe augmente. Dans cette zone, le signal optique commence aussi à augmenter de manière significative. Ces deux augmentations peuvent s'expliquer par l'apparition de forces attractives entre la pointe et la surface qui peuvent être dues à la présence d'une couche nanométrique de contamination sur la surface de l'échantillon. Cette couche de contamination peut améliorer le transfert thermique tout en attirant la pointe vers la surface. Puis l'amplitude de vibration diminue progressivement (zone C). Les mécanismes de transferts de chaleur dans cette zone dépendent de plusieurs phénomènes. Lorsque la pointe est en contact avec la piste, le chauffage s'effectue par conduction directe entre solides puis lorsque la pointe est décollée de la surface, le transfert est assuré par la conduction dans l'air. Le chauffage par conduction dans l'air étant moins efficace, la pointe est partiellement refroidie pendant son décollement. Puis si l'on diminue encore la distance entre la pointe et l'échantillon, l'amplitude d'oscillation s'atténue et la pointe passe plus de temps en contact avec la surface ce qui améliore l'efficacité du transfert de la chaleur. Enfin, lorsque la pointe n'oscille plus (zone D) le signal de fluorescence se stabilise à une certaine valeur.

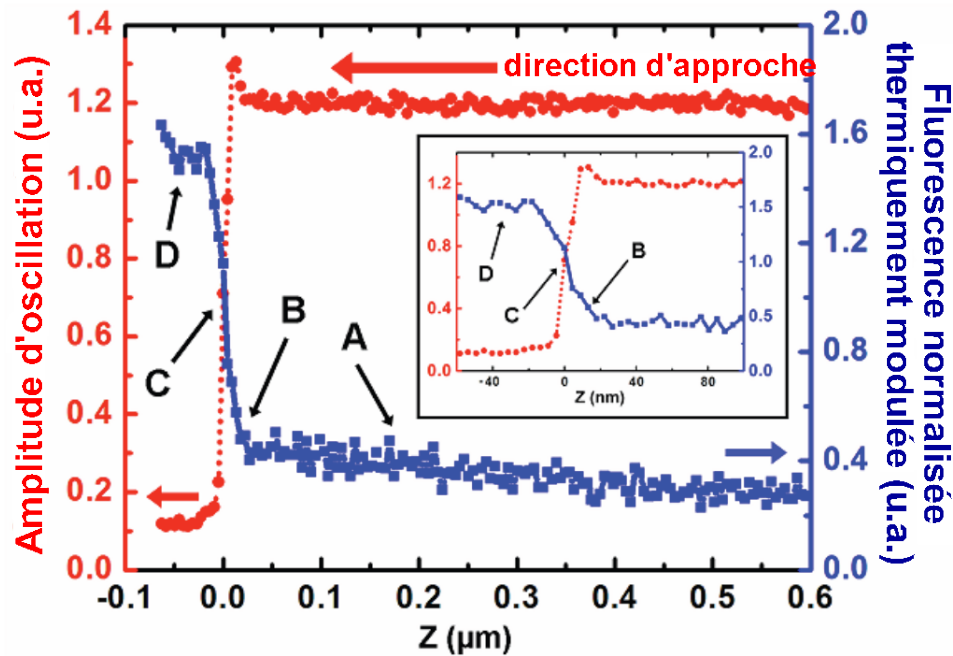


FIGURE 4.13 – Courbe d’approche entre la pointe et la surface pour une distance comprise entre le contact et 600nm au dessus de la piste. La courbe rouge est l’amplitude d’oscillation. La courbe bleu est la fluorescence thermiquement modulée normalisée par la variation de fluorescence. L’encadré représente la zone de contact de manière plus précise.

Nous avons donc ici une vision expérimentale précise des mécanismes de transfert de chaleur entre la pointe et la surface. Nos résultats sont en bon accord avec des courbes d’approche/retrait réalisées avec une sonde à thermocouple [6] et une sonde thermorésistive [7]

4.5 Conclusions

Les images obtenues par modulation du courant nous ont permis d’observer des échauffements très localisés avec un bon contraste. La technique que nous avons développée, a notamment permis l’observation de pistes de 200nm chauffées par des courants de quelques milliampères . Les images obtenues restent complexes à analyser, même après la normalisation par la distribution de fluorescence sur la surface.

La prochaine étape consistera à déterminer la grandeur mesurée $f(x, y, \Delta T)$ de manière expérimentale ou en modélisant les effets de la variation de température sur les processus radiatifs et non-radiatifs. De cette manière, il sera possible d'extraire la variation de température $\Delta T(x, y)$ correspondant à la variation de fluorescence $f(x, y, \Delta T(x, y))$ que l'on mesure.

La bande passante des particules est limitée à quelques kilohertz. Cette limitation vient du temps de vie du niveau $^4S_{3/2}$ qui émet la fluorescence à 550nm. Utiliser des particules avec des transitions radiatives plus rapides peut avoir plusieurs intérêts. Cela permet d'abord de s'affranchir plus efficacement des bruits à basse fréquence mais aussi d'améliorer la vitesse d'acquisition et donc de limiter les dérives qui peuvent avoir lieu pendant les mesures. Enfin cela permet de réaliser des études temporelles des phénomènes thermiques à l'échelle nanométrique.

Les approches de pointe réalisées ont montré que des transferts de chaleur dans l'air existent entre la pointe et la piste mais qu'ils restent faibles par rapport aux transferts par conduction entre solides. Une manière d'améliorer la mesure de température serait donc de préférer un mode contact permanent à un mode tapping pour assurer un transfert thermique optimum entre l'échantillon et la particule. Mais cela nécessite une autre configuration de mesure de la déflexion de la pointe par des techniques optiques ou à l'aide d'un levier piézorésistif.

Bibliographie

- [1] You, C.-Y., I. M., Sung, B.-K., Joe, (2006). "Analytic expression for the temperature of the current-heated nanowire for the current-induced domain wall motion." *Applied Physics Letters* 89(22) : 222513-3.
- [2] You, C.-Y. and S.-S. Ha (2007). "Temperature increment in a current-heated nanowire for current-induced domain wall motion with finite thickness insulator layer." *Applied Physics Letters* 91(2) : 022507-3.
- [3] Balageas, D. L., J. C., Krapez, P., Cielo, (1986). "Pulsed photothermal modeling of layered materials." *Journal of Applied Physics* 59(2) : 348-357.
- [4] Greffet, J.-J. and R. Carminati (1997). "Image formation in near-field optics." *Progress in Surface Science* 56(3) : 133-237.
- [5] Aigouy, L., Y. De Wilde, et al. (2003). "Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe." *Applied Physics Letters* 83(1) : 147-149.
- [6] Shi, L. and A. Majumdar (2002). "Thermal Transport Mechanisms at Nanoscale Point Contacts." *Journal of Heat Transfer* 124(2) : 329-337.
- [7] Gomès S., N. Trannoy, and P. Grossel, *Meas. Sci. Technol.* 10, 805 1999.

Conclusion

Les travaux réalisés pendant cette thèse ont démontré la faisabilité et l'intérêt que pouvait présenter l'utilisation de nanoparticules fluorescentes codopées aux ions Yb^{3+}/Er^{3+} et placées à l'extrémité de pointes de microscope à force atomique pour réaliser des mesures de températures à l'échelle du nanomètre.

La technique que nous avons développée permet de mesurer les échauffements locaux sur n'importe quel type de surface que ce soient des métaux, des semi-conducteurs ou encore des isolants. Elle fonctionne en mode continu ou en mode alternatif. En mode continu, la mesure de deux raies de fluorescence provenant de niveaux en équilibre thermique permet de mesurer la température absolue du dispositif. En mode alternatif, seuls les endroits où la température varie sont visible, mais les images sont très contrastées et rapides à obtenir.

Un avantage certain de notre technique par rapport aux techniques développées jusqu'à présent comme les thermocouples ou les fils thermorésistifs est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation d'un courant électrique pour effectuer la mesure de température. Il est possible d'utiliser la sonde dans l'eau qui possède une fenêtre de transmission dans le visible comme le montre la figure 5.1. Il est donc envisageable de l'utiliser pour des applications en biochimie ou dans le domaine de la microfluidique.

La résolution latérale de la sonde peut être améliorée. En utilisant un microscope électronique à balayage et un matériel adapté, on pourrait placer à l'extrémité des pointes des particules de tailles proches de 50nm. Mais cela demande un système

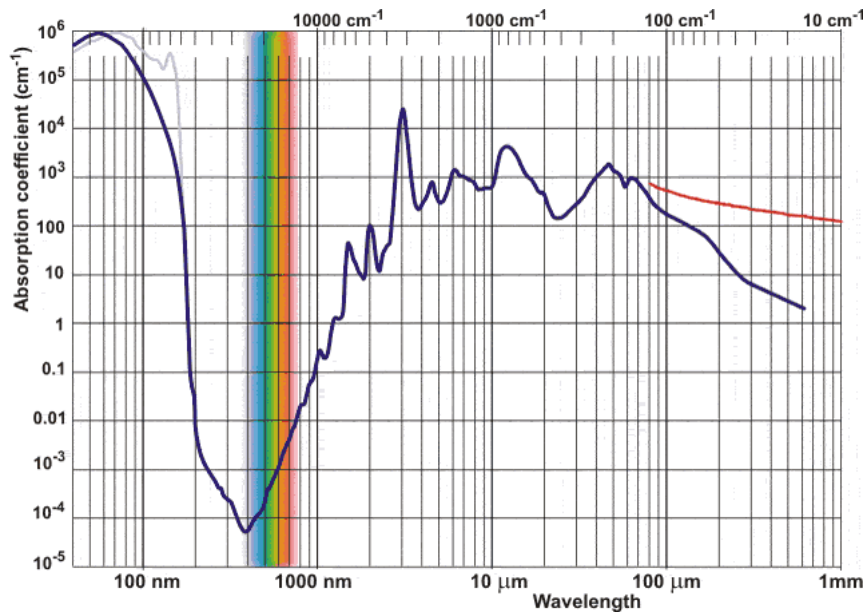


FIGURE 5.1 – Spectre d'absorption de l'eau pure entre 40nm et 1mm

de détection extrêmement sensible comme un compteur de photons et surtout des échantillons nécessitant une résolution thermique de cet ordre.

Les courbes d'approche/retrait présentées au dernier chapitre ont permis de comprendre et de mesurer l'importance relative des différents mécanismes de transfert thermique entre la pointe et la surface. Il serait intéressant de développer un mode de contact permanent à la place du mode tapping utilisé actuellement de manière à optimiser le transfert thermique. De nombreuses études physiques sont envisageables avec cet instrument qui ne demande qu'à être amélioré et poussé à ses limites qui sont encore loin d'être atteintes.

Annexe A

Le premier principe de la thermodynamique pour un système peut-être écrit de la manière suivante entre t et $t + dt$:

$$dE + dU = \delta Q + \delta W$$

- dE est la transformation au sein du milieu d'une énergie potentielle en énergie calorifique. Il peut s'agir de l'effet Joule ou d'une énergie calorifique résultant d'une réaction exothermique ou endothermique.
- dU est la variation d'énergie interne.
- δQ représente les échanges de chaleur aux frontières du système.
- δW représente les échanges de travail aux frontières du système.

Si l'on considère un élément du milieu suffisamment petit pour être homogène de volume V et de surface S .

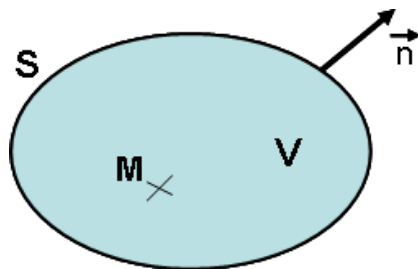


FIGURE A.1 – schéma d'un élément infinitésimal de volume V et de surface S .

Alors la transformation d'énergie au sein du milieu peut-être défini de la manière suivante :

$$dE = - \iiint_V P(M, t) dV$$

$P(M, t)$ est la puissance calorifique volumique des sources internes.

Les évolutions du milieu se font à pression constante ce qui permet de définir la fonction enthalpie du système :

$$dH = dU - \delta W = \iiint_V c_p \cdot \sigma \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dV$$

σ et c_p sont respectivement la masse volumique et la capacité calorifique massique du milieu.

Les échanges de chaleur aux frontières du milieu s'expriment de la manière suivante (en tenant compte de l'orientation de la normale \vec{n}) :

$$\delta Q = - \oiint_S \vec{\Phi} \cdot \vec{n} \cdot dS = \iiint_V \text{div}(-\vec{\Phi}) \cdot dV$$

$\vec{\Phi}$ est le vecteur densité de flux de chaleur. Il est égale à : $\vec{\Phi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\theta)$ avec λ , la conductivité thermique du milieu et θ la variation de la température par rapport à la température ambiante $\theta = T - T_{amb}$

Pour appliquer le premier principe de la thermodynamique à la piste que nous avons étudiée, il est nécessaire de définir un élément infinitésimal de la piste suffisamment petit pour être homogène. La première hypothèse énoncée à la section 3.2.2 nous permet de définir l'élément infinitésimal de la piste. Un parallélépipède avec deux de ses surfaces orthogonales à la piste peut-être défini comme élément infinitésimal de volume $V = t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx$ et de surface $S = 2 \cdot t_{al} \cdot w_{al} + 2 \cdot t_{al} \cdot dx + 2 \cdot w_{al} \cdot dx$.

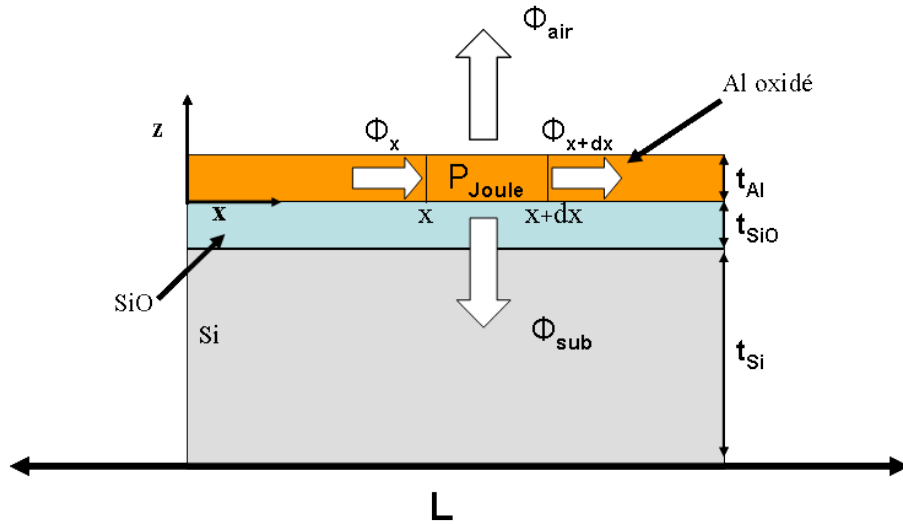


FIGURE A.2 – Bilan thermique sur l'élément infinitésimal de la piste

On peut alors exprimer les grandeurs dE , dH et δQ sur le volume V . La figure A.2 représente le bilan thermique sur l'élément infinitésimal de volume.

$$dE = -P_{joule} \cdot t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx = -\rho \cdot J^2 \cdot t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx$$

ρ est la résistivité du matériau et J la densité de courant traversant la piste.

$$dH = c_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \cdot t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx = 0$$

Nous observons des échauffements permanents ce qui implique $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$.

$$\delta Q = (\Phi_x - \Phi_{x+dx}) \cdot t_{al} \cdot w_{al} + (\Phi_{air} + \Phi_{sub}) \cdot w_{al} \cdot dx$$

L'expression $(\Phi_x - \Phi_{x+dx}) \cdot t_{al} \cdot w_{al}$ peut aussi être écrite sous la forme suivante :

$$(\Phi_x - \Phi_{x+dx}) \cdot t_{al} \cdot w_{al} = \lambda_{al} \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\theta)) \cdot t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx$$

La seconde et la troisième hypothèse de la section 3.2.2 nous permettent de négliger le flux de chaleur dissipé dans l'air :

$$\Phi_{air} \approx 0$$

Enfin le flux dissipé dans le substrat est traduit de la manière suivante :

$$\Phi_{sub} = -h_{eff} \cdot (T - T_{amb}) = -h_{eff} \cdot \theta$$

h_{eff} est un coefficient de transfert du flux de chaleur entre la piste et le substrat. On suppose qu'il n'existe pas de résistance de Kapitza entre la piste et le substrat.

L'application du premier principe de la thermodynamique s'exprime de la manière suivante :

$$dE = \delta Q \Rightarrow -\rho \cdot J^2 \cdot t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx = \lambda_{al} \cdot \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\theta)) \cdot t_{al} \cdot w_{al} \cdot dx - h_{eff} \cdot \theta \cdot w_{al} \cdot dx$$

Nous obtenons donc une expression pour chaque partie de l'échantillon :

- Pour la partie chauffée c'est-à-dire la piste, le premier principe nous fournit l'équation suivante :

$$\lambda_{al} \cdot \nabla^2 \theta + \rho \cdot J^2 - \frac{h_{eff}}{t_{al}} \cdot \theta = 0$$

La résistivité de l'aluminium varie linéairement avec la température : $\rho = \rho_0 \cdot (1 + \beta T) = \rho_s + \rho_0 \cdot \beta \cdot \theta$ donc

$$\lambda_{al} \cdot \nabla^2 \theta + J^2 \cdot \rho_s + (J^2 \cdot \rho_0 \cdot \beta - \frac{h_{eff}}{t_{al}}) \cdot \theta = 0$$

- Pour la partie non-chauffée de l'échantillon, nous obtenons :

$$\lambda_{al} \cdot \nabla^2 \theta - \frac{h_{eff}}{t_{al}} \cdot \theta = 0$$

Pour simplifier la résolution des équations, on pose les grandeurs suivantes :

$$m_1 = \sqrt{\frac{h_{eff}}{t_{Al}} - \rho_0 \beta}, m_2 = \sqrt{\frac{h_{eff}}{t_{Al}} \cdot \frac{1}{\lambda_{Al}}}, Q = J^2 \cdot \rho_s$$

Nous obtenons alors deux expressions :

$$\begin{cases} \text{sur la piste} \mid x \leq L & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta - m_1^2 \theta + \frac{Q}{\lambda_{Al}} = 0 \\ \text{sur la connection} \mid x \geq L & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \theta - m_2^2 \theta = 0 \end{cases}$$

Les conditions aux limites fournissent des solutions de la forme :

$$\begin{cases} \text{sur la piste} \mid x \leq L & \theta(x) = A.(e^{-m_1 x} + e^{m_1 x}) + \frac{Q}{\lambda_{Al} m_1^2} \\ \text{sur la connection} \mid x \geq L & \theta(x) = B.e^{-m_2 x} \end{cases}$$

Enfin les conditions de continuités de la température en L donnent les valeurs de A et B :

$$\begin{cases} A = -\frac{Q}{\lambda_{Al} m_1^2} \cdot \frac{1}{2 \cdot \cosh(m_1 L) + 2 \frac{m_1}{m_2} \sinh(m_1 L)} \\ B = \frac{Q}{\lambda_{Al} m_1} \cdot \frac{\sinh(m_1 L) \cdot e^{m_2 L}}{2 \cdot m_2 \cdot \cosh(m_1 L) + 2 \cdot m_1 \cdot \sinh(m_1 L)} \end{cases}$$

Pour améliorer la précision du modèle, il est possible de considérer la diffusion du flux de chaleur suivant les deux directions du plan de l'échantillon dans les connections électriques comme l'illustre la figure A.3.

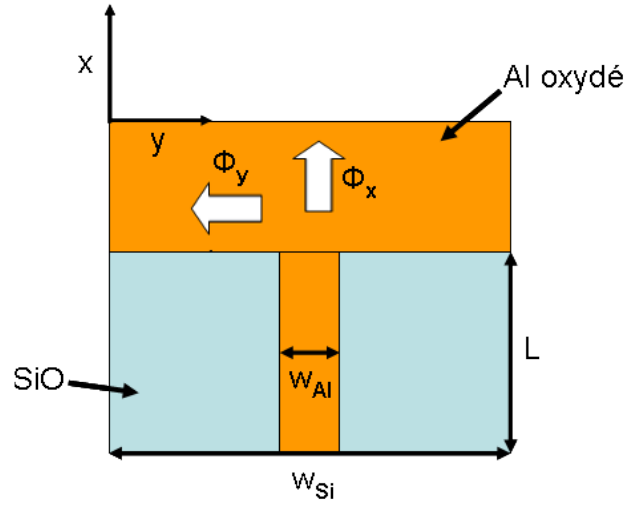


FIGURE A.3 – schéma de la connection entre la piste et un puit thermique. Les flèches représentent les flux de chaleur suivant les axes x et y

On peut chercher la solution sous la forme d'un produit de fonction indépendante : $\theta(x, y) = \theta_1(x) \cdot \theta_2(y)$. Les fonctions $\theta_1(x)$ et $\theta_2(y)$ sont solutions de l'équation :

$$\lambda_{al} \cdot \Delta \theta - \frac{h_{eff}}{t_{al}} \cdot \theta = 0$$

Donc

$$\frac{\partial^2 \theta_1(x)}{\partial x^2} \cdot \theta_2(y) + \frac{\partial^2 \theta_2(y)}{\partial y^2} \cdot \theta_1(x) - m_2^2 \cdot \theta_1(x) \cdot \theta_2(y) = 0 \quad (A.1)$$

Il est possible d'utiliser la solution précédente pour trouver une solution à l'équation A.1. On peut par exemple chercher une solution sous la forme :

$$\theta(x, y) = \theta_1(x) \cdot \theta_2(y) = B' \cdot e^{-\xi m_2 x} \cdot e^{-\xi m_2 y}$$

On trouve alors

$$2\xi m_2^2 - m_2^2 = 0 \text{ donc } \xi = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Les solutions ont alors la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{sur la piste } |x| \leq L \quad \theta(x) = A' \cdot (e^{-m_1 x} + e^{m_1 x}) + \frac{Q}{\lambda_{AI} m_1^2} \\ \text{sur la connection } |x| \geq L \quad \theta(x) = B' \cdot e^{-\frac{m_2}{\sqrt{2}} x} \end{array} \right.$$

Les conditions de continuités de la température en L donnent les valeurs de A et B' :

$$\left\{ \begin{array}{l} A' = -\frac{Q}{\lambda_{AI} m_1^2} \cdot \frac{1}{2 \cdot \cosh(m_1 L) + 2 \frac{m_1}{m_2} \sqrt{2} \cdot \sinh(m_1 L)} \\ B' = \frac{Q}{\lambda_{AI} m_1} \cdot \frac{\sqrt{2} \cdot \sinh(m_1 L) \cdot e^{\frac{m_2}{\sqrt{2}} L}}{m_2 \cdot \cosh(m_1 L) + \sqrt{2} \cdot m_1 \cdot \sinh(m_1 L)} \end{array} \right.$$

Le profil obtenu n'a que très peu de différence avec le profil précédent. La décroissance de la température dans les puits thermiques est légèrement plus rapide mais la température maximale atteinte au centre de la piste est identique.

Liste des publications

“Ac thermal imaging of nanoheaters using a scanning fluorescent probe” B. Samson & al., APL 92, 023101 (2008)

“Scanning thermal imaging of an electrically excited al. micro-stripe” B. Samson & al., JAP 102, 024305 (2007)

“Thermal imaging of nickel wires with a fluorescent nanoprobe.” Samson, B., L. Aigouy, et al., J. of Physics : Conference Series 92 : 012089. (2007)

“Scanning near-field optical microscope working with a CdSe/ZnS quantum dot based optical detector.” Aigouy, L., B. Samson & al, RSI 77(6) : 063702-6 (2006).

“Near-field optical imaging of metallic nanoparticles, holes and slits” Aigouy, L., B. Samson & al, Plasmonic Nanoimaging and Nanofabrication, San Diego, USA, SPIE (2005).

Conférences

PHONONS 2007, the 12th International Conf. on Phonon Scattering in Condensed Matter. Paris, July 15-20 2007

American Physical Society March Meeting, New-Orleans, March 10-14 2008

Scanning thermal imaging of an electrically excited aluminum microstripe

Benjamin Samson, Lionel Aigouy,^{a)} Rossella Latempa,^{b)} and Gilles Tessier
*Laboratoire "Spectroscopie en Lumière Polarisée", UPR CNRS A0005, ESPCI, 10 rue Vauquelin,
 75231 Paris Cedex 5, France*

Marco Aprili
*Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud, Bâtiment 510,
 91405 Orsay Cedex, France*

Michel Mortier
*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574, ENSCP,
 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 5, France*

Jérôme Lesueur and Danièle Fournier
*Laboratoire "Spectroscopie en Lumière Polarisée", UPR CNRS A0005, ESPCI, 10 rue Vauquelin,
 75231 Paris Cedex 5, France*

(Received 8 January 2007; accepted 4 June 2007; published online 19 July 2007)

We study the Joule heating of a 1.25 μm wide aluminum microstripe excited by an electrical current. The temperature changes are measured with a scanning thermal microscope that uses a small fluorescent particle as a sensor. The lateral resolution observed for this sample is better than 300 nm. We have compared the temperature distribution in the stripe with a simple analytical model of heat propagation in the wire and the substrate. A good qualitative agreement is observed, although the measured temperature is much smaller than the estimated one, showing that the heat transfer between the hot wire and the fluorescent probe is not fully efficient. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2756088]

I. INTRODUCTION

Working integrated circuits are often submitted to intense stress conditions that can create irreversible break-points. Critical zones are situated at interconnects and track bends, where the electronic current density reaches high levels. In these zones, the appearance of strong thermal field gradients induces the displacement of atoms which can lead to final rupture. The precise localization of these sensitive zones can be obtained by thermal microscopy. Many thermal measurement methods involve optical effects,¹ such as infrared^{2,3} and photothermal imaging,⁴ photoluminescence,⁵ and Raman spectroscopy.⁶ These techniques are highly reliable but diffraction limited, which means that they will not provide a lateral resolution smaller than the half wavelength. They are therefore unable to precisely characterize transistors that have dimensions smaller than 300 nm. To overcome this difficulty, scanning thermal microscopes (SThM) have been invented.⁷ These microscopes use a small sensor, the tip, which locally measures the temperature of the sample surface.

Different kinds of nanoscale thermal sensors have been imagined and successfully developed. The two major ones use a thermocouple junction^{8–10} or a resistive wire^{11–13} as detectors. The thermocouple junction is set at the extremity of an atomic force microscope (AFM) probe. In contact with a heated surface, it converts local temperature changes into voltage variations. Similarly, the electrical conductivity of

resistive wires is modified when a temperature change occurs. By monitoring its electrical resistance, one can determine the temperature of the surface it is in contact with. Unfortunately, even if the tip/surface contact zone is reduced to a few tens of nanometers in diameter, such probes often present a large spatial extension above the surface and can therefore be perturbed by heat convection/conduction within the ambient air. This effect, which reduces the lateral resolution, can be minimized by working under vacuum but it requires a more complicated setup, difficult to use for day-to-day applications.

We have recently developed a new kind of SThM that uses a small fluorescent particle glued at the end of an atomic force microscope tip as a thermal sensor.¹⁴ Since light emission in a solid is a temperature-dependent effect, we are able, by monitoring the fluorescence variations, to determine the temperature of the surface during the scan. The potential advantage of such a technique is its resolution which is of the order of the particle size.

In this article, we present a study performed on a 1.25 μm wide aluminum track heated by an electrical current until final failure. A lateral resolution better than 300 nanometers has been obtained. In Sec. II, we first describe the principle of the temperature measurement with fluorescent ions and the experimental setup. In Sec. III, we present the experimental images of the structure under various electrical currents. In Secs. IV and V, we analyze the temperature distribution along the wire with an analytical description of heat dissipation in the wire and in the SiO/Si substrate system. From the comparison of the experimental data with the model, we find that the measured temperature is smaller than

^{a)}Electronic mail: aigouy@optique.espci.fr

^{b)}Also at Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud, Bâtiment 510, 91405 Orsay Cedex, France.

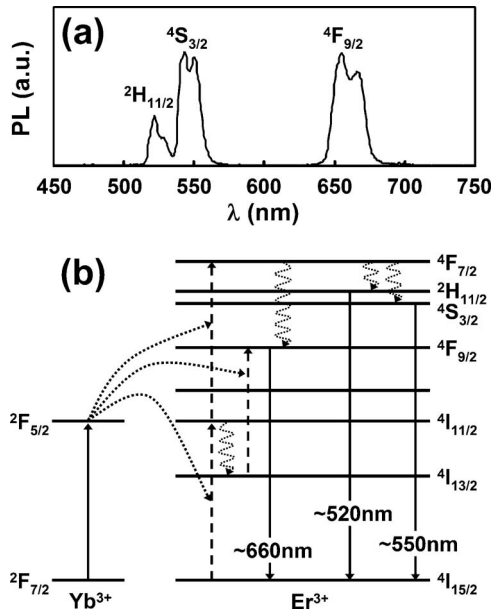


FIG. 1. (a) PL spectrum of the rare-earth-doped material used in this study. Excitation is performed at 975 nm. The transitions occur between the levels indicated above the graph and the fundamental level $^4I_{15/2}$. (b) Energy band diagram of the codoped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glass material excited at 975 nm.

the simulated one. We explain this difference by the existence of thermal losses between the heated wire and the fluorescent particle and by the nature of the tip/sample mechanical interaction. Finally, in Sec. VI, the failure zone is observed by scanning electron microscopy (SEM) and indicates that the crack occurred in the region where thermal gradients are the highest.

II. TEMPERATURE DETERMINATION WITH RARE-EARTH DOPED MATERIALS

The use of fluorescent materials as temperature probes tends to acquire more and more importance for various imaging applications in the far field, for instance in microelectronics,^{15–17} microfluidics,¹⁸ and biology.^{19–21} A wide range of fluorescent materials has been proposed and tested,²² including organic molecules,^{20,21} CdSe/ZnS quantum dots,^{18,23,24} and rare-earth doped compounds.^{15,16,19,25–30} For our experiments, we have decided to use a fluoride glass that contains erbium (Er^{3+}) and ytterbium (Yb^{3+}) ions.^{14,26,29} This inorganic material presents a high chemical stability over a wide temperature range. Due to the high number of energy levels of the rare-earth ions, it can emit light at different wavelengths in the visible and the infrared, depending on the excitation zone.

In the case of a 975 nm stimulation, light emission occurs both in the infrared ($\sim 1.55 \mu\text{m}$) and in the visible by up conversion ($\sim 520 \text{ nm}$, $\sim 550 \text{ nm}$, $\sim 660 \text{ nm}$). This two-photon process is nonlinear, and it has been observed that the fluorescence intensities of the visible lines approximately depend on the square of the incident power.^{26,30,31} A photoluminescence (PL) spectrum of the material and its associated energy band diagram are represented in Fig. 1. The up-conversion mechanism involved can be explained as follows. A 975 nm photon is first absorbed by an Yb^{3+} ion that

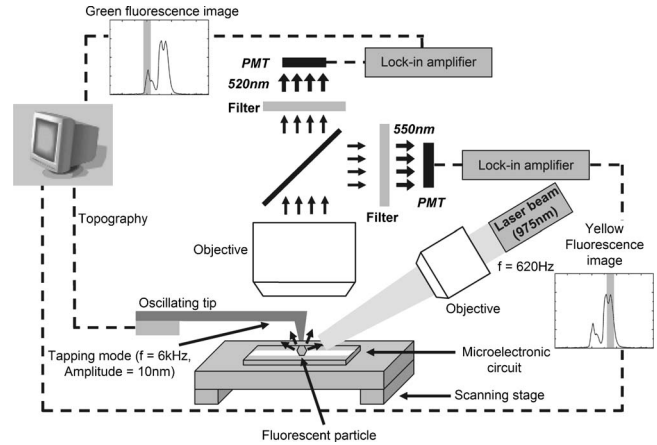


FIG. 2. Description of the experimental setup.

reaches the excited state $^2F_{5/2}$. It subsequently transfers its energy to an adjacent Er^{3+} ion that jumps to the excited energy level $^4I_{11/2}$. Then a second (or the same) Yb^{3+} ion absorbs a novel 975 nm photon and transmits the energy to the same Er^{3+} ion that reaches the excited level $^4F_{7/2}$. Finally, the $^4F_{7/2}$ level rapidly depopulates toward the $^4S_{3/2}$ via the $^2H_{11/2}$ level. The last relaxation occurs from the two former levels to the ground state $^4I_{15/2}$ by fluorescence around 520 nm and 550 nm (see Fig. 1).

The levels $^4S_{3/2}$ and $^2H_{11/2}$ being very close to each other, the $^2H_{11/2}$ one can be populated from the $^4S_{3/2}$ by thermal agitation. Therefore, their relative population depends on temperature, and the fluorescence intensity ratio (FIR) of these two lines follows a simple law of the form^{26,29,30}

$$\text{FIR} = \frac{I_{520}}{I_{550}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right), \quad (1)$$

where I_{520} and I_{550} are respectively the two fluorescence integrated intensities, k_b is the Boltzmann constant, ΔE is the energy difference between the two excited states, and A is a constant that depends on intrinsic material parameters such as the level recombination rates. This constant can also take into account the detector sensitivities if the two emission lines are measured with two separate detectors. Formula (1) is valid if we consider the ratio of the levels recombination rates to be temperature independent which is an acceptable approximation in the narrow temperature range (25–100 °C) we restrain our study.^{30,32}

The particles we use are made by fine crushing of a bulk fluoride glass compound codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} to enhance absorption efficiency. Their gluing at the extremity of a tungsten tip has been described elsewhere.³³ The experimental setup is described in Fig. 2. It is basically an atomic force microscope with several optical accesses for illumination and detection. The sample is positioned on a piezoelectric stage to ensure scanning. The tip is positioned on the sample and maintained in intermittent contact with the surface in the tapping mode (oscillation amplitude $\sim 10 \text{ nm}$, frequency $\sim 6 \text{ kHz}$). The tip/particle/surface region is illuminated laterally with a collimated laser diode (975 nm). Light emission is collected with a high numerical aperture

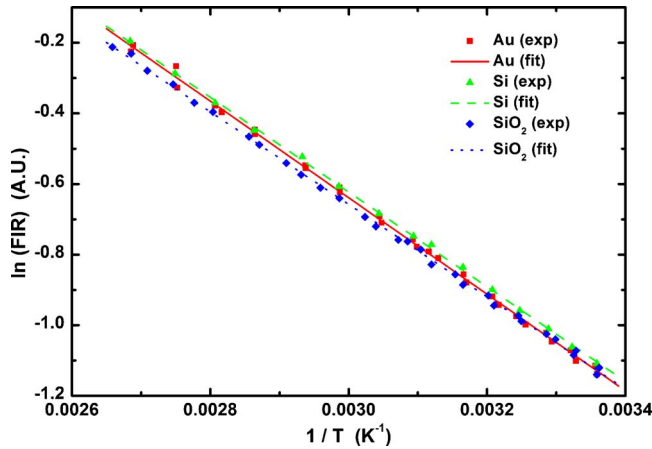


FIG. 3. (Color online) Logarithm of the fluorescence intensity ratio (FIR) as a function of $1/T$ for different substrate materials. The lines are linear fits to the experimental data.

objective (N.A.=0.8) and sent to two photomultiplier (PM) tubes. To separate the emission lines, we use two bandpass filters centered at 520 nm and 550 nm with a FWHM equal to 10 nm. During scanning, three images are acquired simultaneously: the topography and the fluorescence images at 520 and 550 nm.

Before describing the experiments performed on an aluminum stripe, let us note that relation (1) assumes that the fluorescent material is isolated, as if it was in free space. In our case, the fluorescent particle is in contact with the sample that has its own optical properties. Therefore, part of the fluorescence signal will reach the detectors after reflection on the sample surface. This slightly modifies the analysis, in particular if the sample reflection coefficient is different at 520 nm and 550 nm. In such a case, the FIR may be different depending on the underlying material. A similar situation can occur if the sample is passivated. The presence of one or more dielectric layers can produce interference fringes that can induce reflectivity differences at the two wavelengths. To estimate the influence of the substrate on the measurements, we have plotted in Fig. 3 the logarithm of the FIR as a function of $1/T$ for different materials (glass, gold, and silicon) on which micron-sized ($1\text{--}10\ \mu\text{m}$) fluorescent particles have been deposited. The spectra have been acquired on single microparticles with a grating spectrometer (BWTEK) as a function of the substrate temperature. Heating was provided by a Peltier stage and the temperature was measured with a thermocouple wire. The fluorescence peaks have been integrated in the zones defined by $[515\text{--}525]$ and $[545\text{--}555]$ which correspond to the filter bandwidth we will further use for imaging.

The curves in Fig. 3 appear to be slightly shifted vertically. This shift is likely provoked by the different substrates which have a distinct reflection coefficient at 550 and 520 nm. For the particles we use, this difference affects the FIR in a complex way. It depends on the substrate but may also rely on the fluorescent particle morphology. Moreover, if we adopt a more general point of view, for samples with dimensions smaller than $\lambda/2$, such as nanowires and nanotubes, we also have to take into account near-field effects.³⁴ Indeed, the

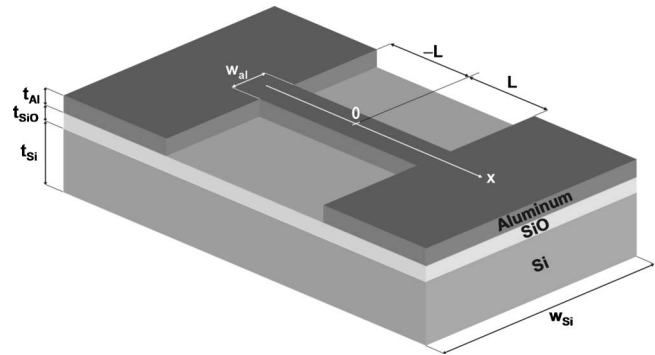


FIG. 4. Description of the sample.

excitation field should be considered as the local field intensity at a given point on the surface, which both depends on the dielectric constants of the material under the tip and on the local topography. Similarly, the parameters that we have just called reflection coefficients for the sake of clarity should be considered, more generally, as scattering coefficients that also both depend on the nanostructure dielectric constants and topography. To take into account the observed shifting effects of Fig. 3 and to overcome them, as well as for the study of subwavelength structures, the temperature determination of a given device has to be performed always by comparing the images with the ones obtained at room temperature. If the sample is composed of several materials, the contrast variations have to be treated in the different zones separately.

The experimental values for the energy difference ΔE ($\Delta E/k_b$ is the curve slope) remain almost identical for all substrates. A linear fit of the experimental data gives values for ΔE equal to 949, 932, and 909 cm^{-1} for gold, silicon, and glass respectively with an uncertainty of $\sim 10\ \text{cm}^{-1}$. They correspond to the energy difference between the two fluorescence peaks located at 520 and 550 nm. This parameter is very important since it governs the temperature determination by a comparison between the FIR at a given current and the FIR at room temperature. Our experimental values are 15%–20% higher than the ones determined in previous studies on other $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped fluoride glasses. Berthou and Jörgensen²⁶ and Yeh *et al.*³⁰ respectively found values equal to 776 and 748 cm^{-1} for the energy difference between levels $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$. Although we do not fully understand the origin of this discrepancy, we must remind that the energy gap between these two levels depends on the crystal field strength of the host matrix.³⁵ Every glass being distinct, a different value can therefore be measured. For the analysis of our experiments, we will use our own calibration data.

III. VISUALIZATION OF THE TEMPERATURE INCREASE IN AN ELECTRICALLY HEATED ALUMINUM STRIPE

The sample is an aluminum stripe, (see Fig. 4), $\sim 9.2\ \mu\text{m}$ long and $1.25\ \mu\text{m}$ wide. It has been obtained by liftoff after e -beam evaporation through a (polymethylmethacrylate/methacrylic acid) (PMMA/MAA) mask patterned by e -beam lithography on a silicon substrate covered

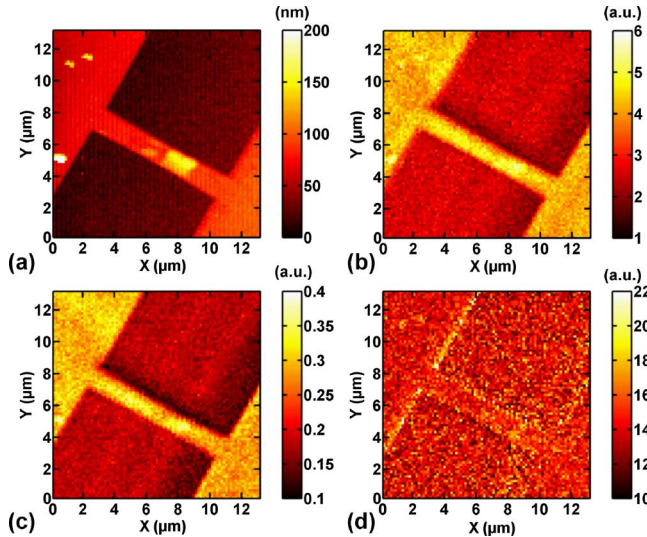


FIG. 5. (Color online) (a) Topography, (b) green (I_{520}), (c) yellow (I_{550}) fluorescence images, and (d) ratio of the two fluorescence images ($\text{FIR} = I_{520}/I_{550}$) of the sample studied. No current was running in the aluminum stripe.

by an insulating 50 nm thick SiO layer. The sample resistance has been artificially increased by evaporating Al in an O_2 atmosphere at a pressure of 5×10^{-2} mbar. The stripe is connected to two large ($\sim 200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$) pads of the same thickness (~ 50 nm) which allows us to connect the electrical wires that fed current into the wire. We measure an electrical resistivity of about $80 \mu\Omega \text{ cm}$.

We first show in Fig. 5 the topography (a) and the differential optical images (b), (c), (d) obtained when no current is flowing through the stripe, the temperature being around 298 K. The bump visible in the middle of the stripe [see Fig. 5(a)] is a surface or interface defect that presumably appeared during the sample fabrication process. The optical images respectively represent the fluorescence at 520 nm (b), at 550 nm (c), and their ratio (d) further denominated FIR. Images (b) and (c) reveal the stripe as clearly as the topography, the contrast being due to (i) the difference in the reflection coefficient of the fluorescence lines on the Si/SiO substrate and the Al stripe, and (ii) the difference in the excitation field on Si/SiO and Al.³⁶ As can be seen on image (d), this contrast almost fully cancels when we divide the two images, the FIR ratio average intensity being respectively 14.65 and 14.3 on Al and on the Si/SiO substrate. The value of this scale is arbitrary and depends both on the gain of each PMT and on the input and output scales of the lock-in amplifiers used in the experiment. A slight variation of the FIR is visible on one edge of the top aluminum pad. This variation is an artifact due to the laser illumination which comes laterally from the top left corner of the image, generating a shadow zone that affects the FIR. This room-temperature image will be our reference for the next study where a current is flowing through the stripe.

The FIR images obtained when an electrical current is flowing through the stripe are given in Fig. 6. The current value was varied from 0 to 9 mA, corresponding to current densities in the stripe between 0 and $1.44 \times 10^{11} \text{ A m}^{-2}$. To appreciate eventual differences, all the images have been

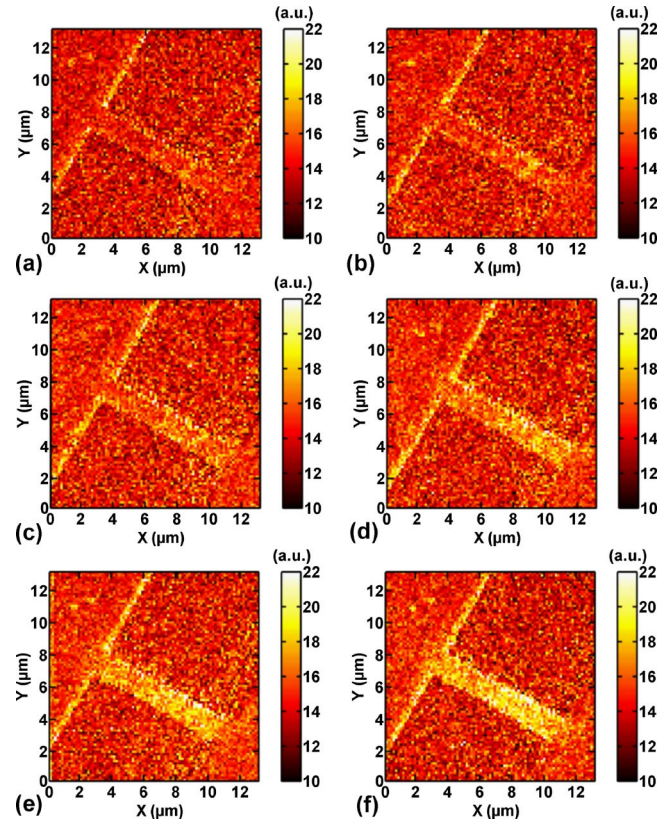


FIG. 6. (Color online) FIR images of the sample obtained at various excitation electrical currents: (a) 0, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 8, and (f) 9 mA. These values correspond to current densities in the stripe varying from 0 to $1.44 \times 10^{11} \text{ A m}^{-2}$.

represented on the same intensity scale. The stripe clearly appears brighter as the current density increases. As previously mentioned, the FIR is directly related to temperature. An increase in the FIR originates from a relative decrease of the 550 nm fluorescence line compared to the 520 nm one. As expected, the temperature increase is only localized in the stripe where the high current density induces Joule heating, whereas the pads remain colder.

We have plotted in Fig. 7(a) transversal cross section extracted from the image obtained at 9 mA. The original experimental image [Fig. 6(f)] has been interpolated and rotated as indicated in the inset of Fig. 7. To reduce the noise, the graph represents an average of ~ 30 line scans extracted from the image zone delimited by the box (see the inset of Fig. 7). The intensity scale has been converted to temperature by determining the increase in the FIR when passing from 0 to 9 mA and by comparing it to the temperature dependence of the FIR previously calibrated in Fig. 3. To have a direct temperature conversion, it is convenient to replace Eq. (1) by a more explicit relation giving the measured temperature $T(i)$ as the function of the measured FIR at room temperature ($i=0$ mA) and at the actual current i . From the calibration obtained on a silicon substrate, we can write

$$T(i) = f\left(\frac{\text{FIR}(i)}{\text{FIR}(0)}\right) = -\frac{1338}{\ln\left(0.32 \frac{\text{FIR}(i)}{\text{FIR}(0)}\right) - 3.36}. \quad (2)$$

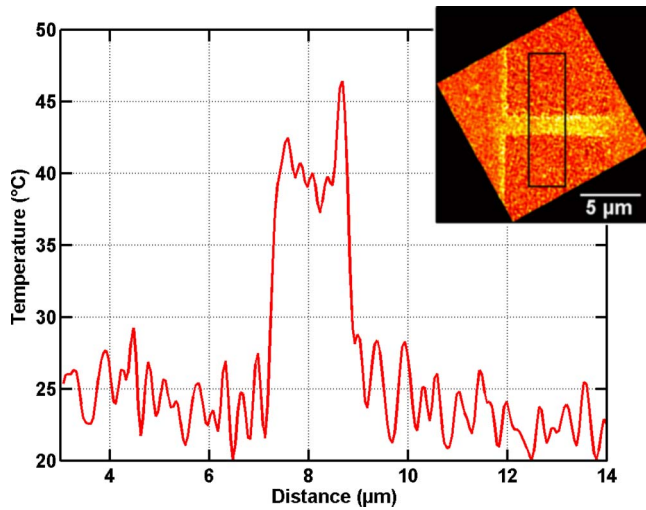


FIG. 7. (Color online) Transversal linescan extracted from image (f) of Fig. 6 showing the temperature distribution in a direction perpendicular to the stripe axis. The inset shows the image after rotation and indicates the zones where the line scans have been averaged.

The term in the natural logarithm simply converts the arbitrary amplitude of the PMT signals into the same scale than the calibrated room temperature FIR ratio (equal to 0.32) previously measured with a spectrometer and deduced from Fig. 3. Besides, to further simplify the temperature conversion, we have decided to consider that, at room temperature, the FIR contrast between the stripe and the substrate was the same. This is not exactly true if we carefully look at the graphs of Fig. 5(d) (the FIR average values on Al and Si/SiO are 14.65 and 14.3, respectively) but it is an acceptable approximation if we compare it to the noise which is roughly equal to this contrast difference. For a current of 9 mA, the temperature in the stripe was found to be between 315 ± 5 K, with a maximum in the central region.

The series of images in Fig. 6 reveals that almost no temperature change is perceptible in the SiO/Si substrate. Particularly stunning is the rapid temperature drop between the aluminum and the SiO/Si substrate which occurs over a distance smaller than 300 nm. This abruptness allows us to estimate the lateral resolution of the technique which is, in that case, of the order of the temperature drop distance, i.e., better than 300 nm. This lateral resolution is smaller than the average fluorescent particle size that we currently use in our experiments (around 500 nm), but it is possible that only the region of the particle in contact with the sample provides the main temperature contrast, thus improving the lateral resolution. This abrupt temperature drop outside the wire indicates that heat is rapidly transferred toward the Si substrate through the SiO layer without spreading laterally in the SiO. A different behavior would have probably been observed for thicker SiO layers or for a passivated sample. In the next paragraph, we analyze the temperature distribution along the aluminum stripe and compare it to a simulation performed with a simple analytical model.

IV. ANALYSIS OF THE TEMPERATURE DISTRIBUTION ALONG THE Al STRIPE

The temperature distribution along the stripe is not uniform. A careful look at Fig. 6(f) indicates that it is more

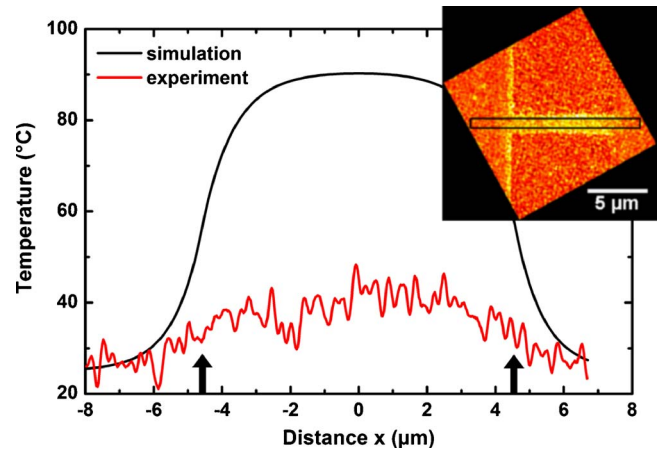


FIG. 8. (Color online) Experimental (red curve) and simulated (black line) temperature distribution in the aluminum wire. The calculation is performed with the model described by Eq. (3), from Ref. 39. The simulation is performed with the parameters $k_{\text{SiO}}=1 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $w_{\text{Si}}=5 \text{ mm}$, $t_{\text{Si}}=300 \text{ }\mu\text{m}$. The arrows indicate the edges of the wire.

important in the center of the structure than at the edges. We have plotted in Fig. 8 the experimental temperature distribution along the x axis for the 9 mA electrical current excitation. The red curve represents the average of 5 adjacent line scans extracted from Fig. 6(f) and converted to a temperature scale with Eq. (2). The simulation, represented by the black line in Fig. 8, has been performed with an analytical model previously described in Refs. 37–39. The model assumes that the temperature variation along the wire is governed by the following equation:³⁹

$$k_{\text{Al}} \frac{d^2 \theta(x)}{dx^2} + J^2 \rho - \frac{h_{\text{eff}}}{t_{\text{Al}}} \theta(x) = 0. \quad (3)$$

Equation (3) considers that the temperature in the stripe is ruled by a balance between heat generation by Joule heating (represented by the second term), horizontal heat conduction in the Al stripe (represented by the first term), and vertical heat conduction through the dielectric layer and the substrate (represented by the third term). Under steady state conditions, the sum of all these terms is zero. In Eq. (3), θ is the temperature increase in the stripe along the x direction and J is the current density. Parameters k_{Al} , t_{Al} , and ρ are the thermal conductivity, the thickness and the electrical resistivity of aluminum, respectively. The temperature dependence of the Al resistivity can be taken into account with the simple linear law $\rho = \rho_s + \rho_0 \beta \theta$ where ρ_s , ρ_0 , and β are coefficients related to Al (see Table I and Ref. 37). Finally, h_{eff} is a coefficient that characterizes the heat transfer through the SiO layer and its spreading inside the Si substrate. It depends on the geometrical and physical parameters of the structure, such as the widths $w_{\text{Al,SiO,Si}}$, the thicknesses $t_{\text{Al,SiO,Si}}$, and the thermal conductivities $k_{\text{Al,SiO,Si}}$ of Al, SiO, and Si. According to Ref. 39, h_{eff} reads like

TABLE I. Geometrical and physical parameters of the sample.

	Thickness t (μm)	Width w (μm)	Length (μm)	Thermal conductivity k ($\text{W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{m}^{-1}$)	Electrical resistivity ρ_s ($\Omega \cdot \text{m}$)	Thermal coefficient of resistance β ($^\circ\text{C}^{-1}$)
Aluminum stripe	0.05	1.25	9.2	218 ^a	80×10^{-8} ^d	4.752×10^{-3} ^a
SiO	0.05	/	/	~ 1 ^b	/	/
Si substrate	300	5000	/	148 ^c	/	/

^aTaken from Ref. 37.

^bTaken from Refs. 40 and 41.

^cTaken from Ref. 42.

^dOxygen has been incorporated to aluminum during the evaporation process. The value has been measured at room temperature.

$$h_{\text{eff}} = \left\{ \frac{w_{\text{Al}}}{2k_{\text{Si}}} \left[\delta + \frac{2}{\pi^3 \varepsilon^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\pi\varepsilon)}{n^3} \tanh(n\pi\delta) \right] + \frac{t_{\text{SiO}}}{k_{\text{SiO}}} \right\}^{-1}, \quad (4)$$

where $\delta = 2t_{\text{Si}}/w_{\text{Si}}$ and $\varepsilon = w_{\text{Al}}/w_{\text{Si}}$. The values of the different coefficients are given in Table I and the thermal conductivities data are taken from Refs. 37–42.

To solve Eq. (3), we have used the following approximations and boundary conditions:

- (i) the heat source term J is constant in the stripe between $[-L; +L]$ and zero outside,
- (ii) the temperature distribution is maximum in the center and symmetric on both sides,
- (iii) the temperature tends to the ambient temperature when going inside the aluminum contact pads: $\theta(\pm\infty) = 0$, and
- (iv) the temperature and its first derivative are continuous at $x = \pm L$.

The solution of Eq. (3) in and outside the wire is a combination of exponential functions, similar to the ones given in Ref. 38. As seen in Fig. 8, the experimental and simulated curves exhibit the same line shape with a maximum in the central zone and a rapid falloff near the stripe edges. However, the simulation predicts a more important temperature increase in the wire than the measurements. This can be due to several effects discussed in the following section.

V. DISCUSSION

The simulated temperature strongly depends on the physical parameters of the materials that compose the structure. For instance, we have found that the thermal conductivity k_{SiO} of the SiO layer strongly influences the maximum temperature in the stripe. Unfortunately, its value is only known with a strong uncertainty. For the simulation shown in Fig. 8, we have chosen to use $k_{\text{SiO}} = 1 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{m}^{-1}$ which is an extrapolated value for a thin SiO₂ film, extracted from Refs. 40–42. By varying the thermal conductivity between 0.8 and 1.4 $\text{W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{m}^{-1}$, which are respectively the expected values for a thin film ($< 80 \text{ nm}$) and the bulk material, the maximum temperature in the stripe is found to diminish from 110 $^\circ\text{C}$ to 70 $^\circ\text{C}$. In our case, the stoichiometry

of SiO is different from SiO₂ and the value may even be out of this range, providing smaller or higher temperature estimations.

In addition, the difference between the estimated temperature and the measurement can also be attributed to some uncertainties of the theoretical model. In particular, we have noticed that the simulated temperature enhancement in the stripe strongly depends on the Si substrate geometry. The role of the substrate is to evacuate the heat generated in the stripe. Its geometry has a strong importance since, at its base, the temperature is considered to be the ambient one. The simulation of Fig. 8 has been performed using $w_{\text{Si}} = 5 \text{ mm}$ and $t_{\text{Si}} = 300 \mu\text{m}$. Unfortunately, the model does not take into account the finite length of the heating zone (the stripe area is $1.25 \times 9.2 \mu\text{m}^2$) and a more sophisticated model that considers heat spreading in three dimensions inside the substrate should be used to make more realistic simulations.

However, from the previous analysis, it remains that, if the general shape of the simulation resembles the experimental profile, the simulation always predicts a more important temperature increase in the wire. This difference can also be explained by the thermal transfer efficiency between the hot wire and the fluorescent particle. We must keep in mind that the temperature we measure is the fluorescent particle one, which is not exactly the surface one. The particle thermalization process can be reached through several channels. The first one is conduction by direct contact between the particle and the sample. The second one is conduction through an eventual water contamination layer on the surface which can lead to the formation of a meniscus between the tip and the sample.^{43–45} By performing tip approach/retraction curves, Gomès *et al.*⁴⁶ and Shi and Majumdar⁴⁷ observed that this channel can be an efficient way to transfer heat. The third channel is conduction through the air gap between the sample and the tip. In that case, the higher zones of the fluorescent particle, as well as the tip that holds it, can be heated by the air molecules. However, since the width of the hot wire is small, this effect should be of minor importance. Finally, heating could also be accomplished by radiative transfer, a process that can be enhanced at very small distances for some materials that can support surface waves,⁴⁸ but the wire temperature remains too low for this mechanism to be really efficient.

All these heat transfer mechanisms are complicated by our mechanical tip/sample interaction which is the tapping mode. As previously described in Sec. II, the tip/particle sys-

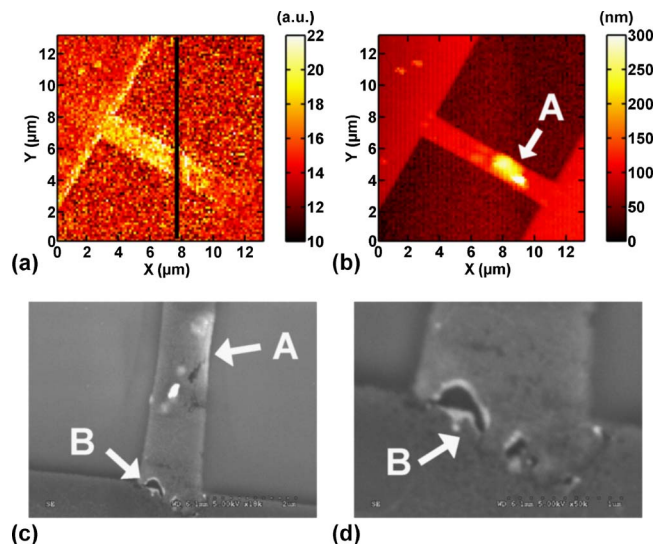


FIG. 9. (Color online) (a) FIR image of the wire excited by an electrical current of 9.8 mA. The black line indicates the approximate tip position during the scan when the failure occurred; (b) corresponding AFM image of the stripe; (c) and (d) SEM image of the wire after failure. The presumed failure zone is indicated by arrow *B*. Arrow *A* indicates a defect visible on the AFM image (b) and on Fig. 5(a).

tem is maintained on the surface in a vibrating mode with a 10 nm amplitude. During an oscillation cycle, the probe spends approximately half of its time in contact with the surface. Although the distances involved are in the 10 nm range, the temperature probably tends to stabilize to an average value during a cycle, which is probably lower than the real surface one. This experimental characteristic, which could appear as a drawback of the technique, can also be considered as an advantage. Indeed, during the oscillation, the tip perturbs the device less than in the case of a continuous contact. Hence, an eventual stripe cooling due to heat transfer into the tip is reduced. Heat transfer to the tip in the tapping mode is therefore a complex phenomenon, which we believe to be the main reason for the temperature difference between our measurement and the simulation. The relative importance of the different heat transfer mechanisms, as well as the consequences of the vibrating mode of operation can be investigated by making tip approach/retraction curves^{46,47} and by varying the oscillation parameters (offset and amplitude). This study will be fully described in a future article.

VI. ANALYSIS OF THE AI STRIPE FAILURE ZONE

In order to observe the electrical limits of the device, we have progressively increased the electrical current in the wire. During the acquisition of an image at 9.8 mA, the current suddenly dropped to zero, indicating a failure. The corresponding FIR and AFM images are given in Figs. 9(a) and 9(b). Since we have not interrupted the scan after the failure, the left part of the image was acquired in operating conditions whereas the right part was scanned after the failure (the separation between both parts is indicated by the vertical line). The sudden decrease of the FIR clearly indicates a rapid return to room temperature. The temperature in the middle of the stripe before the failure was evaluated to

~50 °C. Scanning electron microscope images of the failed wire lower part are given in Figs. 9(c) and 9(d). The image reveals several defects. Near the center of the stripe, a clear zone (labeled *A*) is discernable. This defect is also visible in the AFM image [Fig. 9(b)]. Compared to the AFM image obtained at the beginning of the study [presented in Fig. 5(a)], the bump seems to have increased as if the stripe had been bubbling off from the substrate. However this bump does not seem to be the origin of the sample rupture. The break more likely occurred just above the lower frontier between the stripe and the pad where a dark line (labeled *B*) is clearly visible. A possible explanation is that, due to the relatively strong thermal gradients in this zone, the aluminum atoms were displaced, creating voids that finally merged and opened the circuit.³⁸

VII. CONCLUSIONS

We have visualized the heating of an oxidized aluminum wire under electrical stress using a scanning thermal microscope that uses a fluorescent particle as a probe. A lateral resolution better than 300 nm has been obtained. The examination of the transversal temperature cross sections shows that stripe heat is efficiently evacuated toward the silicon substrate through the SiO thin layer. The longitudinal temperature distribution in the wire has been described with a simple model that qualitatively agrees with the experimental data. However, the measured temperature in the middle of the stripe is found to be smaller than the simulated one. This can be explained by several reasons involving thermal transfer mechanisms between the heated surface and the fluorescent particle. The existence of a thermal resistance between them and the intermittent contact of the tip with the surface both contribute to this unwanted effect. This study opens the way to performing various experiments regarding the temperature distribution in even thinner nanowires and heat transfer mechanisms between two interacting bodies like a point-like particle and a zero or one dimensional heat source.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) for financial support.

- ¹P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, and C. A. Long, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2959 (2000).
- ²S. J. Sheard, R. K. Appel, and M. G. Somekh, *Electron. Lett.* **23**, 227 (1987).
- ³W. Oblefias, M. Soriano, A. Tarun, and C. Saloma, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151113 (2006).
- ⁴G. Tessier, S. Holé, and D. Fournier, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2267 (2001).
- ⁵N. C. Chen, Y. N. Wang, C. Y. Tseng, and Y. K. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101114 (2006).
- ⁶J. W. Pomeroy, M. Kuball, D. J. Wallis, A. M. Keir, K. P. Hilton, R. S. Balmer, M. J. Uren, T. Martin, and P. J. Heard, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 103508 (2005).
- ⁷C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1587 (1986).
- ⁸K. Luo, Z. Shi, J. Lai, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 325 (1996).
- ⁹G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson, and J. M. R. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2900 (1998).
- ¹⁰Y. Zhang, Y. Zhang, J. Blaser, T. S. Sriram, A. Enver, and R. B. Marcus, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2081 (1998).
- ¹¹R. J. Pytkki, P. J. Moyer, and P. E. West, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **33**,

- 3785 (1994).
- ¹²A. Hammiche, H. M. Pollock, M. Song, and D. J. Hourston, *Meas. Sci. Technol.* **7**, 142 (1996).
- ¹³S. Lefèvre and S. Volz, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 033701 (2005).
- ¹⁴L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, and B. Charlot, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 184105 (2005).
- ¹⁵P. Kolodner and J. A. Tyson, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 782 (1982).
- ¹⁶E. Van Keuren, M. Cheng, O. Albertini, C. Luo, J. Currie, and M. Paranjape, *Sens. Mater.* **17**, 1 (2005).
- ¹⁷C. Herzum, C. Boit, J. Kölzer, and J. Otto, *Microelectron. J.* **29**, 163 (1998).
- ¹⁸H. Mao, T. Yang, and P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4432 (2002).
- ¹⁹O. Zohar, M. Ikeda, H. Shinagawa, H. Inoue, H. Nakamura, D. Elbaum, D. L. Alkon, and T. Yoshioka, *Biophys. J.* **74**, 82 (1998).
- ²⁰A. V. Kachynski, A. N. Kuzmin, H. E. Pudavar, and P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 023901 (2005).
- ²¹H. Arata, P. Löw, K. Ishizuka, C. Bergaud, B. Kim, H. Noji, and H. Fujita, *Sens. Actuators B* **117**, 339 (2006).
- ²²S. W. Allison and G. T. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2615 (1997).
- ²³G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3555 (2003).
- ²⁴V. Biju, Y. Makita, A. Sonoda, H. Yokoyama, Y. Baba, and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13899 (2005).
- ²⁵L. P. Goss, A. A. Smith, and M. E. Post, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3702 (1989).
- ²⁶H. Berthou and C. K. Jörgensen, *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
- ²⁷R. H. Krauss, R. G. Hellier, and J. C. McDaniel, *Appl. Opt.* **33**, 3901 (1994).
- ²⁸G. Laufer, N. B. Rotchford, and R. H. Krauss, *Am. J. Phys.* **65**, 447 (1997).
- ²⁹M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, and C. B. de Araujo, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4753 (2004).
- ³⁰D. C. Yeh, W. A. Shirley, M. Suscavage, and M. G. Drexhage, *J. Appl. Phys.* **62**, 266 (1987).
- ³¹F. Song, L. Han, H. Tan, J. Su, J. Yang, J. Tian, G. Zhang, Z. Cheng, and H. Chen, *Opt. Commun.* **259**, 179 (2006).
- ³²M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, and R. N. Brown, *Phys. Rev. B* **27**, 6635 (1983).
- ³³L. Aigouy, Y. De Wilde, M. Mortier, J. Giérak, and E. Bourhis, *Appl. Opt.* **43**, 3829 (2004).
- ³⁴J. J. Greffet and R. Carminati, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 133 (1997).
- ³⁵Y. D. Huang, M. Mortier, and F. Auzel, *Opt. Mater.* **17**, 501 (2001).
- ³⁶To understand this last dependence, one has to simply consider the excitation light as the sum of the incident and of the reflected field on the surface. Since the reflected field depends on the material considered, the excitation field is different according to the material located underneath the tip.
- ³⁷C. G. Shirley, *J. Appl. Phys.* **57**, 777 (1985).
- ³⁸C. Durkan, M. A. Schneider, and M. E. Welland, *J. Appl. Phys.* **86**, 1280 (1999).
- ³⁹P. Wang, A. Bar-Cohen, B. Yang, G. L. Solbrekken, and A. Shakouri, *J. Appl. Phys.* **100**, 014501 (2006).
- ⁴⁰D. G. Cahill and T. H. Allen, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 309 (1994).
- ⁴¹Y. Sungtaek Ju, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 153106 (2005).
- ⁴²T. Yamane, N. Nagai, S.-I. Katayama, and M. Todoki, *J. Appl. Phys.* **91**, 9772 (2002).
- ⁴³A. Gil, J. Colchero, M. Luna, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baró, *Langmuir* **16**, 5086 (2000).
- ⁴⁴J. Jang, G. C. Schatz, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **116**, 3875 (2002).
- ⁴⁵B. L. Weeks, M. V. Vaughn, and J. J. DeYoreo, *Langmuir* **21**, 8096 (2005).
- ⁴⁶S. Gomès, N. Trannoy, and P. Grossel, *Meas. Sci. Technol.* **10**, 805 (1999).
- ⁴⁷L. Shi, and A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **124**, 329 (2002).
- ⁴⁸J. P. Mulet, K. Joulain, R. Carminati, and J. J. Greffet, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2931 (2001).

ac thermal imaging of nanoheaters using a scanning fluorescent probe

B. Samson and L. Aigouy^{a)}

Laboratoire Photons Et Matière, UPR CNRS A0005, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5, France

P. Löw^{b)} and C. Bergaud

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, CNRS, University of Toulouse, 7 Avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, France

B. J. Kim

Laboratory for Integrated Micro-Mechatronic Systems, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan

M. Mortier

Laboratoire de Chimie de la matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574, ENSCP 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

(Received 31 October 2007; accepted 18 December 2007; published online 14 January 2008)

Using a fluorescent particle glued at the end of a sharp tip, we observe the heating of a 200 nm wide nickel nanoheater run by an alternating electrical current. The images clearly show the heating of the nickel structure, as well as the lateral heat diffusion in the dielectric layers underneath. By monitoring the fluorescence changes as the tip approaches the nanoheater, we have estimated the relative importance of the different heat transfer mechanisms between the device and the fluorescent particle. It is shown that, for the investigated structures, heat transfer occurs mainly by direct contact between the probe and the surface. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2832673]

Scanning thermal microscopes (S_{Th}M) are instruments designed for measuring the thermal properties of nanostructured materials with a high spatial resolution.¹ They can work with various types of sensors, among which the thermocouple junction and the resistive platinum wire are the most popular.^{2–5} Recently, we proposed the use of a fluorescent particle glued at the end of an atomic force microscope (AFM) tip as a nanoscale temperature sensor.⁶ Its operating principle is simple; the fluorescence emitted by the particle is modified when the temperature changes. Hence, by collecting the emitted light during the scan of a sample, we can obtain a temperature map of its surface. The advantage of this technique is its spatial resolution, which can be as small as the particle size. In addition, the tip fabrication procedure⁷ does not require the use of costly technological equipment such as those needed for the fabrication of nanoscale thermocouple junctions at the end of AFM cantilevers.^{3–5}

Until now, the scanning fluorescent particle technique has only been used in a continuous mode by injecting a dc electrical current in the device being imaged.⁶ In this article, we show that the method also can be applied for the thermal characterization of devices heated by alternating electrical currents. In addition to surface temperature mapping, we also show that the heat transfer mechanisms between the surface and the probe can be efficiently investigated. In order to demonstrate the high resolution capabilities of the technique, we have studied the thermal behavior of nanoscale nickel stripes. The length of these stripes was 40 μm and the width was either 200 or 500 nm. For the fabrication of the metal structures, electron beam lithography and a lift-off process

was used. All structures were patterned on top of a 500 nm thick SiO₂ layer, which was realized by wet thermal oxidation of a silicon substrate.

The experimental setup is described in Fig. 1. The thermal sensor is composed of an ytterbium/erbium codoped fluoride glass particle glued at the end of an AFM tip. The tip/sample distance was regulated using the tapping mode (amplitude=10–20 nm, frequency=6 kHz). Excitation was performed by illuminating the tip/sample region using an infrared laser diode (λ=975 nm). The excitation, which involves the absorption of two photons, produces a strong photoluminescence in the visible part of the electromagnetic spectrum. Among the different emission peaks, we only considered the transition ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} (λ=550 nm) which is very sensitive to temperature.⁸ The experimental procedure consisted in the acquisition of two kinds of optical images. The first one, which will be referred to as the thermally modulated fluorescence (TMF) image, was acquired while applying a square alternating current to the device. During

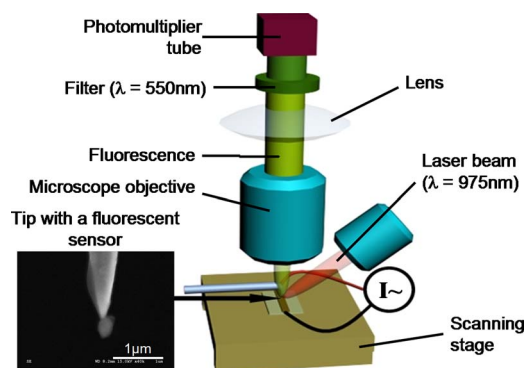


FIG. 1. (Color online) Experimental setup.

^{a)}Electronic-mail: aigouy@optique.espci.fr.

^{b)}Also at LIMM/CNRS-IIS, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan.

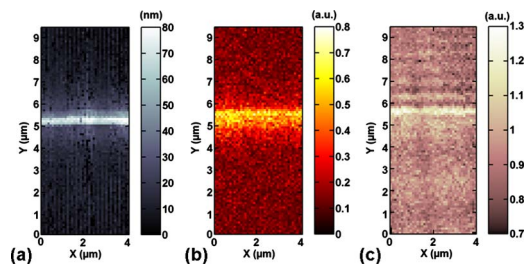


FIG. 2. (Color online) Topography (a), thermally modulated fluorescence (b), and room temperature fluorescence images (c) of a 200 nm wide nickel stripe.

the acquisition, the incident laser power was maintained at a constant value and the fluorescence was analyzed with a lock-in amplifier synchronized to the current modulation frequency. The second image was acquired when no current circulated in the device, but while modulating the laser intensity at the same frequency as the one used for the TMF image. It will be referred to as the room temperature fluorescence (RTF) image and simply represents the fluorescence variations of the probe when scanning the surface.

In Fig. 2, we show the topography, the TMF, and the RTF images acquired when scanning a 200 nm wide nickel stripe. The TMF image was obtained by applying a 543 Hz modulated signal (varying between 0 and 2 mA) to the device. At first sight, the interpretation of this image is straightforward; the ac current produces an alternating Joule heating in the stripe, which modulates the fluorescence of the particle. As expected, the maximum fluorescence change occurs when the particle is located above the stripe, where the temperature variations presumably are the largest. The RTF image was obtained immediately after the TMF image, with the same tip, and on the same zone of the sample. It exhibits an increase of the fluorescence on the stripe and some oscillations on one of its sides. We believe that the enhancement is due to near-field effects⁹ arising both from the presence of the metal and from the topography of the stripe. As for the oscillations, these are believed to be interference fringes induced by the reflection of the incident field on the stripe.

To have an accurate representation of the thermal effect in the TMF image, we have to take into account the position-dependent fluorescence variations in the analysis and nor-

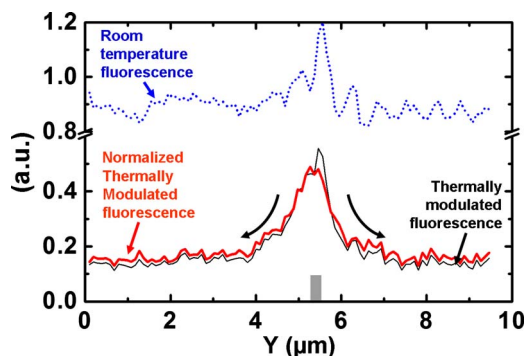


FIG. 3. (Color online) Linescans across the nickel stripe: room temperature fluorescence (blue-dotted curve), thermally modulated fluorescence (thin black curve), and thermally modulated fluorescence normalized by the fluorescence (thick red curve). The curves are extracted from Figs. 2(b) and 2(c) and are the average between ten adjacent linescans. The gray rectangle indicates the position of the nickel wire. The curved black arrows indicate the zones where heat diffusion occurs in the dielectric layer.

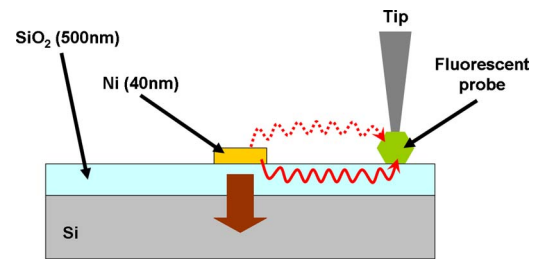


FIG. 4. (Color online) Schematic representation of the heat transfer paths between the wire and the probe: through the dielectric layer (thick red arrow), and through the air (dotted red arrow). The large brown arrow represents the heat transfer toward the silicon substrate. The layer thicknesses are also indicated.

malize the thermally modulated fluorescence by the room temperature fluorescence. The curves shown in Fig. 3 (extracted from the images of Fig. 2) represent the TMF, the RTF, and their ratio in a direction perpendicular to the wire. Since the RTF variations are not very large (only 20% around the average), the normalization only has a weak effect on the TMF curve.¹⁰ If we now carefully observe the fluorescence signal beside the metal stripe (see the arrows in Fig. 3), we notice that it slowly decays when getting away from the heated structure. This slow decay shows that the fluorescence is thermally modulated also when the tip is situated above the 500 nm thick SiO₂ layer, at the side of the nickel structure. This proves the existence of an “indirect” heating mechanism of the fluorescent particle, which can be mediated both by the dielectric layer and by the air gap between the particle and the stripe^{5,11} (see the illustration in Fig. 4). To evaluate the importance of this heating mechanism, we monitored the fluorescence signal as the tip approached the surface. The result is shown in Fig. 5. To avoid possible thermal drifts and to be sure of making the approach on the hot wire, we used a wider nickel stripe (500 nm wide) heated by a square alternating current (varying from 0 to 3.5 mA at $f=325$ Hz).

During the first 500 nm of the approach, the tip oscillation amplitude remains constant. However, the slow increase of the normalized TMF signal (zone A) indicates a heat

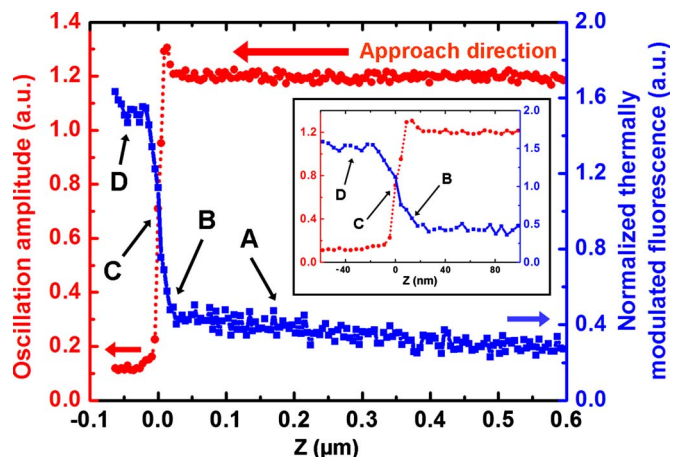


FIG. 5. (Color online) Tip approach curves on a 500 nm wide nickel stripe. The curves represent the tip oscillation amplitude (red-dotted line with circular symbols, left scale) and the normalized thermally modulated fluorescence (full blue curve with square symbols, right scale) as a function of the tip/sample distance. The x-axis origin is arbitrarily set at the value of the oscillation amplitude where it is divided by two. The inset is a zoom of the contact zone.

transfer between the wire and the particle by conduction through the air gap. When the particle starts to touch the surface (zone B), the oscillation amplitude increases slightly, presumably because of attractive forces. Simultaneously, the heat transfer starts to increase more rapidly. Subsequently, the oscillation amplitude decreases until total immobilization (zone C) and, when the contact is permanent, the modulated signal stabilizes to a certain value which does not vary for negative distances, i.e., when the contact pressure is stronger (zone D).

The heat transfers in the intermediate zone (zone C), where the tip movement is only partially attenuated, are the most complicated. Recalling that the tip oscillates at a frequency much larger (6 kHz) than the electrical current frequency, the measured probe temperature is the average temperature during its periodic movement. Although the tip oscillation amplitude (~ 20 nm) is small compared to the particle size (~ 500 nm), the measured signal results from the combined effects of heating by direct contact with the surface and indirect transfer through the air gap, as well as by cooling when the tip is not in contact with the surface. Currently, the dynamics of the contact are not well identified because we do not know how the movement of the tip is modified when it partially touches the sample. In particular, we do not know if the tip oscillation amplitude is simply attenuated or if the tip rebounds at the surface.

However, from this tip approach curve, we are led to assume that the contribution of heat transfer through the air, although it occurs to some extent, remains relatively small. This indicates that the slow decrease of the modulated signal observed away from the stripe in Fig. 3 probably is due to the direct contact of the probe with the dielectric layer, which is heated by the metal stripe, rather than conduction through the air. From the linescans of Fig. 3, we can evaluate the extension of the heat diffusion zone to ~ 2 μm on each sides of the stripe. This is significant compared to the width (200 nm) of the metal stripe. The diffusion zone could be reduced in size by optimizing the geometrical parameters of the structure, such as the SiO_2 layer thickness, which probably has a strong effect on the heat dissipation efficiency toward the silicon substrate and, therefore, also on the lateral heat confinement.

In summary, we have demonstrated that erbium-doped fluorescent materials can be efficiently used to perform local thermal imaging of electronic devices in an alternating operating mode. Furthermore, studies on the dependence of the fluorescence signal on the tip-sample distance have clearly shown that heat transfer occurs both through the air and by direct contact between the probe and the device. For the submicron-sized structures studied, the latter mechanism appears to be the dominant heat transfer channel when the tip scans the surface in the tapping mode. All the experiments presented here were performed at a low modulation frequency (543 Hz for the scans of Fig. 2). We have also been able to perform scans at higher frequencies (up to 2 kHz). However, since the optical transition of the particles we use has a fluorescence lifetime on the order of 100 μs , it acts as a low-pass filter that makes measurements above 10 kHz difficult. To increase the maximum frequency, one could use other erbium-based materials which, due to higher phonon cut-off frequencies, offer shorter fluorescence lifetimes.

The authors thank the Agence Nationale de la Recherche for financial support. They also gratefully acknowledge the VLSI Design and Education Center (VDEC) at the University of Tokyo for the use of their Advantest F5112 e-beam lithography facilities.

¹H. M. Pollock and A. Hammiche, *J. Phys. D* **34**, R23 (2001).

²C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1587 (1986).

³K. Luo, Z. Shi, J. Lai, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 325 (1996).

⁴G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson, and J. M. R. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2900 (1998).

⁵L. Shi and A. Majumdar, *J. Heat Transfer* **124**, 329 (2002).

⁶L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, and B. Charlot, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 184105 (2005).

⁷L. Aigouy, Y. De Wilde, M. Mortier, J. Giérak, and E. Bourhis, *Appl. Opt.* **43**, 3829 (2004).

⁸H. Berthou and C. K. Jörgensen, *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).

⁹J. J. Greffet and R. Carminati, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 133 (1997).

¹⁰The impact of the normalization depends on the optical and structural properties of the device and may, therefore, be more important on samples that have larger or higher stripes or that are made of more reflective materials like gold.

¹¹S. Gomès, N. Trannoy, and P. Grosse, *Meas. Sci. Technol.* **10**, 805 (1999).

Thermal imaging of nickel wires with a fluorescent nanoprobe

B Samson¹, L Aigouy^{1,5}, G Tessier¹, P Löw^{2,3}, B J Kim², C Bergaud³ and M Mortier⁴

¹LSLP, CNRS UPR 5, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5, France

²LIMMS/CNRS-IIS, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan

³LAAS-CNRS, University of Toulouse, 7 Avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, France

⁴LCMCP, CNRS UMR 7574, ENSCP, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France

E-mail: aigouy@optique.espci.fr

Abstract. We have developed a scanning thermal microscope (SThM) that uses a fluorescent particle glued at the end of an atomic force microscope tip as a thermal sensor. When a temperature change occurs, a modification of fluorescence is detectable, enabling measurement of local temperatures and rendering of thermal images. We describe the technique and demonstrate its capability to map surface temperatures by measuring the local resistive heating in a 500nm wide nickel wire.

1. Introduction

Due to their incessant size reduction, microelectronic devices increasingly suffer from high temperature elevations that both diminish their lifetime and induce power dissipation problems. To optimize the design of chips, it is therefore more and more essential to observe the behavior of devices in operating conditions, and in particular their performance when facing up to intense thermal stresses. The development of scanning thermal microscopes (SThM) [1-3] has enabled the thermal characterization of such circuits, with a submicron lateral resolution. In these systems, the probes incorporate a small sensor that measures the value of a parameter (e.g. electrical resistance, voltage, or current) that varies with temperature. The most popular techniques use thermoresistive probes or thermocouple probes. The former one determines the temperature or the thermal conductivity by measuring the electrical resistance of a platinum wire in contact with the surface [2]. The latter one, namely the thermocouple junction [3], converts local temperature changes into voltage variations.

In this communication, we describe a new kind of temperature sensitive detection technique. It consists in using a small fluorescent particle glued at the end of an atomic force microscope (AFM) tip as a temperature sensor [4]. Due to the submicron size of the particle, an excellent lateral resolution can be achieved, allowing us to study the thermal behavior of small devices and circuits. In the following, we will first describe the experimental set-up. Afterwards, we will illustrate the possibilities of the technique by showing the temperature distribution in a resistively-heated 500nm-wide nickel wire.

⁵ To whom any correspondence should be addressed.

2. Principle of the experiment

The fluorescent material we use as a temperature detector is an erbium/ytterbium codoped fluoride glass. This compound possesses multiple absorption and emission lines in the visible and the near-infrared domain of the electromagnetic spectrum. Two erbium emission lines, located near 520nm and 550nm, are of particular interest because they are in thermal equilibrium. Their relative population, and hence their relative integrated intensity, directly depends on the temperature according to a law of the form [5]:

$$I_{520}/I_{550} \propto e^{-\Delta E/KT} \quad (1)$$

where I_{520} and I_{550} are the integrated intensities of the two fluorescence lines, ΔE is the energy separation between the two levels, k is the Boltzmann constant and T is the temperature. Therefore, if we know the intensity ratio of the two fluorescence lines, we know the temperature. The photoluminescence (PL) spectra of the material under a 975 nm excitation (anti-Stokes excitation process) are given in figure 1 for temperature values of 24°C and 76°C. When the temperature is raised, the intensity of the 550 nm peak decreases due to its depopulation towards the adjacent high energy level (at 520 nm). Simultaneously, the intensity of the two peaks decreases due to the enhancement of non-radiative recombinations.

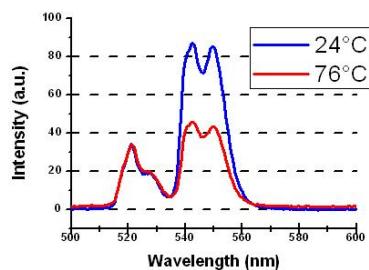


Figure 1. (color online) PL spectra of the material at 24 and 76°C.

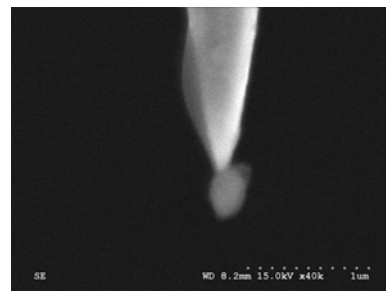


Figure 2. Scanning electron microscope image of a tip.

To develop the scanning probe, the bulk fluorescent material is reduced to a small powder and a single submicron particle is glued at the end of a tungsten tip following the procedure described in [6]. A scanning electron microscope image of the tip, showing the particle at the extremity, is given in figure 2. The tip is then placed in a homemade AFM on which the sample is positioned. A sketch of the experimental set-up is given in figure 3. During the scan, the tip/sample distance is maintained constant in the tapping mode: the tip oscillates on the surface in intermittent contact with an amplitude of ~10-20 nm at a frequency of ~6 kHz. The excitation of the particle is performed with an intensity modulated laser diode ($\lambda = 975\text{nm}$) directed to the tip/surface region under oblique incidence. The collection of the photoluminescence is performed with a microscope objective and the light is sent to two photomultiplier tubes. Three images are acquired simultaneously: the sample topography and the fluorescence images of the particle at two wavelengths (520nm and 550nm). The thermal image is simply obtained by dividing the two optical images followed by a scale conversion with equation (1).

3. Analysis of the fluorescence variations on a 500nm wide nickel wire

In order to evaluate the imaging capabilities of the technique, we tested it on a submicron wide planar nanoheater device. The structure (an optical image is given in the inset of figure 3) consists of a nickel stripe (width = 500nm, length = 80 μm , thickness = 40nm) connected to two large nickel pads. It was fabricated using electron beam lithography and lift-off on top of a silicon substrate covered by a

500nm-thick SiO₂ layer realized by wet thermal oxidation. The structure was passivated by a 50nm thick sputtered layer of SiO₂.

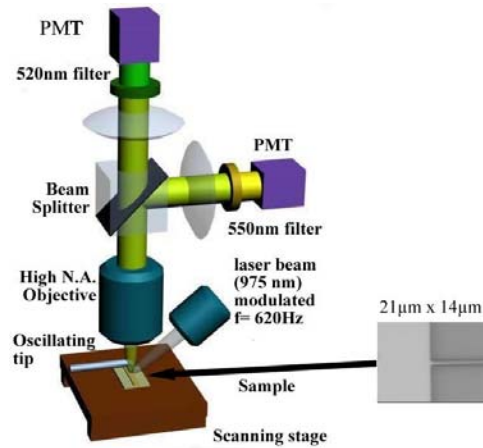


Figure 3. Description of the experimental set-up. The inset shows an optical image of the device studied.

The experimental fluorescence images of the particle obtained when scanning the device are presented in figure 4. The study was realized on a $7 \times 10 \mu\text{m}^2$ zone of the heater located at the interconnection with the pad. Two sets of images, for DC electrical current values equal to 0mA and 3mA were acquired. The top and bottom images represent the fluorescence at the two wavelengths (520nm and 550nm) respectively. The curves displayed on the right side of each image represent the average of the signal on 20 adjacent columns of the right side of the structure.

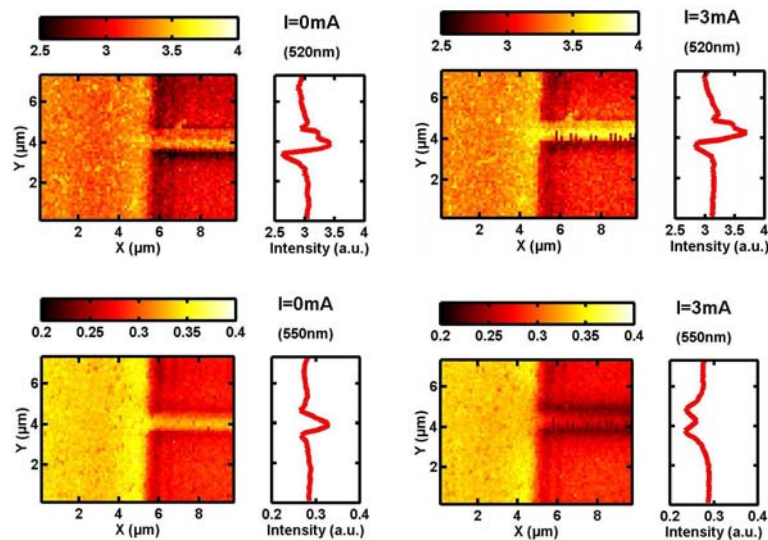


Figure 4. (color online) Fluorescence images of the particle when scanning the device: $\lambda=520\text{nm}$ (top) and $\lambda=550\text{nm}$ lines (bottom) for $i=0\text{mA}$ (left) and $i=3\text{mA}$ (right). The curves are vertical linescans extracted from the figures. The scales are arbitrary.

When no current circulates in the stripe, the two fluorescence images at 520nm and 550nm exhibit the same features. We observe an increase of the fluorescence above the nickel surface and a lower signal above the substrate. The illuminating laser light and the fluorescence are reflected differently on each material giving the observed contrast. A shadow is also visible on each side of the stripe, more

significantly on the bottom side of the 520nm image. When a 3mA current circulates in the device, the contrast of the 520nm image remains similar, but the 550nm line is strongly affected. A drop of the fluorescence is clearly visible when the particle is positioned on the stripe. This decrease is likely due to a change in the stripe temperature. It is consistent with the measured PL spectra presented in figure 2 that showed that the 550nm line was more sensitive to temperature than the 520nm one.

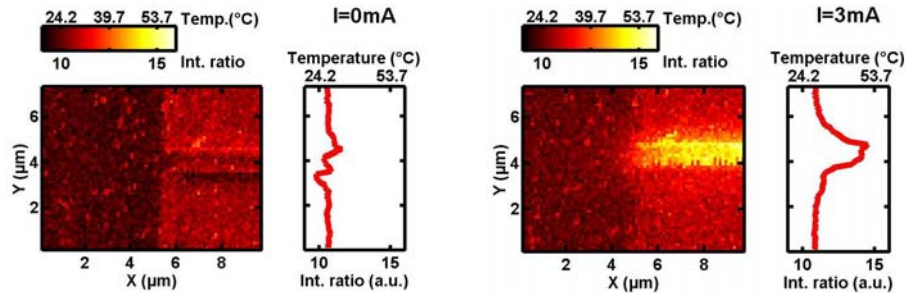


Figure 5. (color online) Ratios I_{520}/I_{550} of the fluorescence images for $i=0\text{mA}$ (left) and $i=3\text{mA}$ (right). The curves represent vertical linescans extracted from the figures. The intensity scales are given both in arbitrary units and in $^{\circ}\text{C}$.

Since the two fluorescence lines are in thermal equilibrium, it is possible to determine the temperature by dividing the image at 520nm by the one at 550nm and by converting the intensity scale to temperature with equation (1). The ratios are represented in figure 5 for $i=0\text{mA}$ and $i=3\text{mA}$. The left image, obtained at $i=0\text{mA}$, does not reveal any significant contrast, showing that the fluorescence difference on the materials at the two wavelengths is almost cancelled at room temperature. This image, which is our reference image, indicates that a contrast of ~ 11 corresponds to room temperature (25°C). Oppositely, the right image, obtained at 3mA, clearly reveals the temperature elevation in the wire only. The temperature can be determined by dividing the value of the contrast at $i=3\text{mA}$ (~ 14) by the one at $i=0\text{mA}$ (~ 11). With equation (1), we estimated the maximum temperature to be $\sim 50^{\circ}\text{C}$ with an uncertainty of $\sim 5^{\circ}\text{C}$. Let us note that this value represents the temperature of the fluorescent particle, which is probably lower than the real nickel stripe one. The determination of the real temperature requires the knowledge of the different thermal transfer mechanisms between the surface and the probe which are very complicated in our case because our tip/sample regulation mode is the tapping mode. We are currently studying these transfer mechanisms in detail by making tip approach/retraction curves and by varying the oscillation amplitude of the tip. Finally, regarding the lateral thermal resolution, we can reasonably think it is close to the fluorescent particle size ($\sim 500\text{nm}$). Therefore, the slow decay of the temperature outside the stripe is not due to a lack of resolution but rather corresponds to heat diffusion inside the SiO_2/Si substrate and in the passivation layer.

4. Conclusion

We have developed a technique that allows to directly visualize the heating of microelectronic devices with a submicron lateral resolution. This method is relatively simple to implement, and we next plan to use it to study thermal effects in nanodevices and heat transfer phenomena on submicron scales.

References

- [1] Luo K, Shi Z, Lai J and Majumdar A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 325
- [2] Lefèvre S and Volz S 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 033701
- [3] Mills G, Zhou H, Midha A, Donaldson L and Weaver J M R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2900
- [4] Aigouy L, Tessier G, Mortier M, and Charlot B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 184105
- [5] Alencar M A R C, Maciel G S and de Araujo C B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4753
- [6] Aigouy L, De Wilde Y, Mortier M, Giérak J and Bourhis E 2004 *Appl. Opt.* **43** 3829