

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 959 308

②1 N° d'enregistrement national : 10 53041

⑤1 Int Cl⁸ : G 01 K 11/20

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.04.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.10.11 Bulletin 11/43.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

⑦2 Inventeur(s) : REISS PETER et COMMUNAL
DANIEL.

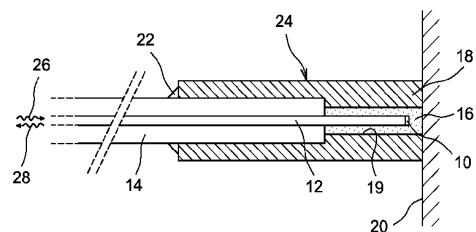
⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 PROCÉDE ET DISPOSITIF DE MESURE DE TEMPERATURES, NOTAMMENT DE TEMPERATURES
CRYOGENIQUES, A L'AIDE DE NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS.

⑤7 Procédé et dispositif de mesure de températures, no-
tamment de températures cryogéniques, à l'aide de nano-
cristaux semiconducteurs.

Pour mesurer la température d'un objet (20), on utilise
un capteur (24) comportant des nanocristaux semiconduc-
teurs, on met les nanocristaux en contact thermique avec
l'objet et l'on irradie les nanocristaux par une lumière (26)
telle qu'ils émettent un rayonnement de fluorescence (28).
Selon l'invention, on détermine le temps de décroissance du
rayonnement et l'on détermine la température à partir de ce
temps.



FR 2 959 308 - A1



**PROCEDE ET DISPOSITIF DE MESURE DE TEMPERATURES,
NOTAMMENT DE TEMPERATURES CRYOGENIQUES, A L'AIDE DE
NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé
5 et un dispositif de mesure de températures, notamment
de températures cryogéniques, à l'aide de nanocristaux
semiconducteurs (en anglais, *semiconducting
nanocrystals*), également appelés nanocristaux de
semiconducteurs (en anglais, *semiconductor
10 nanocrystals*).

Par « température cryogénique », on entend
une température inférieure ou égale à -150°C
(123,15 K). Mais, en général, les températures
cryogéniques que l'on souhaite mesurer sont inférieures
15 ou égales à 100 K.

Dans le domaine cryogénique, la mesure
d'une température présente parfois des difficultés
particulières, liées soit à des contraintes
environnementales, soit à l'objet dont on veut mesurer
20 la température.

Par exemple, dans les installations
cryogéniques de liquéfaction de gaz ou de réfrigération
d'aimants supraconducteurs, de fortes perturbations
électromagnétiques peuvent réduire considérablement les
25 performances des dispositifs de mesure de température.

Dans certaines de ces installations, les
chaînes de mesure doivent présenter de très forts

niveaux d'isolement galvanique (plusieurs kilovolts) pour garantir la sécurité.

Dans d'autres cas, on peut vouloir mesurer la température d'un objet en mouvement, par exemple la
5 température du rotor d'une pompe froide ou la température d'un échantillon qui vibre.

Dans tous ces exemples, les techniques de mesure de températures, qui sont habituellement mises en œuvre en cryogénie, sont mal appropriées ou
10 carrément inadaptées. Tous les procédés classiques sont fondés sur des mesures électriques, qui nécessitent des liaisons filaires. Or ces liaisons transportent des signaux de faible niveau et sont donc très sensibles aux perturbations, car elles sont généralement non
15 blindées dans les cryostats afin de réduire les pertes thermiques.

On a donc intérêt à rechercher des dispositifs de mesure qui soient fondés sur des phénomènes différents, afin de résoudre les problèmes
20 mentionnés ci-dessus, tout en sachant que les dispositifs recherchés devront permettre des mesures ponctuelles de températures, entre quelques kelvins et au moins 100 K, et fournir des réponses de préférence en moins de 200 ms.

25

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Pour effectuer une mesure de température sur un élément maintenu à basse température dans un cryostat, il faut munir l'élément d'un capteur. La
30 première difficulté rencontrée dans ce cas est l'obtention d'un très bon couplage thermique entre le

capteur et l'élément, afin de mesurer précisément la température de ce dernier.

Les capteurs industriels proposés se présentent sous la forme d'un boîtier qui permet un
5 couplage thermique par serrage, collage ou insertion dans un trou calibré. Dans tous les cas, il faut s'assurer que le contact thermique est préservé, compte tenu de la contraction différentielle des différents matériaux en présence, sous l'effet du froid.

10 Par ailleurs, comme dans tout dispositif de mesure, le capteur ne doit pas apporter de perturbation significative sur la grandeur à mesurer. Cet aspect est très important en cryogénie : en général, les puissances frigorifiques mises en jeu diminuent avec la
15 température à mesurer et chaque quantité de puissance à évacuer coûte de plus en plus cher au fur et à mesure que la température diminue.

Par conséquent, l'importance relative des perturbations thermiques augmente à basse température
20 et la réduction de ces perturbations est un souci permanent pour les cryogénistes.

De plus, à l'intérieur du cryostat, il y a au moins deux types de perturbations.

D'une part, de la chaleur est apportée par
25 l'intermédiaire des fils de liaison électrique du capteur, à cause du fort gradient thermique existant entre le connecteur de sortie du cryostat, qui est à température ambiante, et le capteur qui est à basse température. L'apport de chaleur est d'autant plus
30 important que le capteur est muni de quatre fils de

liaison, deux fils pour l'excitation et deux fils pour la mesure.

D'autre part, il existe une dissipation par effet Joule dans le capteur lui-même. Elle est due au signal d'excitation qui est nécessaire à la mesure. Il faut savoir que les capteurs les plus fréquemment utilisés en cryogénie sont justement des résistances électriques qui sont sensibles à la température, et que les valeurs de ces résistances sont élevées et augmentent à basse température.

Dès lors, des précautions sont indispensables dans tous les cas, pour réduire ces perturbations. Il est notamment nécessaire :

- d'employer des fils très fins qui conduisent mal la chaleur (par exemple en Manganin[®]) et sont sans blindage,

- de mettre en place des dispositifs de thermalisation pour dériver le flux thermique avant qu'il n'atteigne le capteur, et

- de minimiser le signal d'excitation du capteur.

Toutes ces précautions conduisent à un accroissement des difficultés de mesure car les signaux obtenus ont un faible niveau (quelques millivolts au maximum) et sont généralement bruités.

Dans certains cas, où des mesures très précises sont demandées, ou bien lorsque la température est inférieure à 1 K, il devient indispensable de mettre en œuvre des techniques de modulation et démodulation synchrones, qui sont les seules à permettre d'atteindre des performances suffisantes.

En fait, la technique de mesure électrique est complexe et délicate à mettre en œuvre, même si elle est très bien maîtrisée par les cryogénistes. De plus, on utilise souvent un grand nombre de capteurs de température de sorte que de nombreux fils très fins et fragiles s'entrecroisent dans les parties froides des cryostats et sont souvent des sources de pannes.

Il existe en outre différentes techniques optiques pour mesurer des températures à l'aide de fibres optiques. Ces techniques peuvent être classées en deux grandes catégories selon qu'elles permettent de faire des mesures réparties ou ponctuelles.

Les capteurs de la première catégorie sont dits « intrinsèques » car une fibre optique y joue elle-même le rôle de capteur. Les techniques de mesure mises en œuvre exploitent des phénomènes de diffraction de type Raman ou Brillouin, ou bien utilisent des réseaux de Bragg (en anglais, *Bragg gratings*) qui sont répartis le long de la fibre.

Ces capteurs permettent en principe d'obtenir un profil de température le long de la fibre, ce qui présente un intérêt certain dans des installations étendues. En contrepartie, ils sont peu précis, leur résolution reste assez faible, et leurs temps d'acquisition sont souvent très longs (plusieurs minutes). Et, même s'ils peuvent en principe couvrir une large gamme de températures, ils sont essentiellement utilisés en dehors du domaine cryogénique, par exemple pour la surveillance d'ouvrages d'art ou de câbles de puissance enterrés.

Les capteurs de la seconde catégorie sont dits « extrinsèques » car la fibre optique ne sert qu'à véhiculer la lumière : le capteur est monté à une extrémité de la fibre, là où s'effectue la mesure.

5 Différents phénomènes optiques peuvent être exploités dans cette seconde catégorie. L'un des plus utilisés dans le domaine industriel est certainement la photoluminescence du phosphore ou de divers composés à base de terres rares (par exemple $\text{CaF}_2:\text{Yb}_2$ ou $\text{SrF}_2:\text{Yb}_2$).

10 Ces composés permettent de construire des capteurs en exploitant soit l'intensité soit le temps de décroissance de la fluorescence (en anglais, *fluorescence decay time*). L'utilisation de ce dernier conduit d'ailleurs à la technique la plus intéressante
15 en termes de performance et de stabilité.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Dans la présente invention, on remplace les liaisons électriques par une transmission optique, ce
20 qui permet de résoudre les problèmes qui sont liés à de telles liaisons.

Il existe effectivement de nombreuses techniques de mesure de températures qui sont fondées sur des phénomènes optiques, mais l'immense majorité
25 d'entre elles ne permet pas d'accéder au domaine cryogénique.

De plus, avec la présente invention, on souhaite pouvoir faire des mesures ponctuelles, avec ou sans contact direct avec un objet dont on veut mesurer
30 la température, et avec un temps d'acquisition

raisonnable. Dès lors, la technique de mesure par fluorescence semble être la plus appropriée.

Rappelons que la fluorescence, ou photoluminescence, est la propriété qu'a un matériau de réémettre de la lumière à une longueur d'onde
5 différente de celle d'une lumière qu'il a reçue.

Lorsqu'un objet fluorescent reçoit une impulsion de lumière, il émet un spectre de fluorescence dont l'intensité décroît au cours du
10 temps. Or le temps de décroissance dépend directement de la température de l'objet. Par conséquent, sa mesure permet de connaître cette température.

Cette technique peut être mise en œuvre à haute température (de l'ordre de 20°C ou plus), à
15 l'aide de matériaux fluorescents massifs, mais pose des problèmes à basse température car ces matériaux perdent alors leur sensibilité, surtout à cause de la baisse du rendement de fluorescence.

Toutefois, on connaît les nanocristaux
20 semiconducteurs, ou nanocristaux de matériaux semiconducteurs, qui possèdent des propriétés de fluorescence intéressantes, même à basse température, avec des rendements de fluorescence qui restent bons et des temps de décroissance qui sont assez facilement
25 mesurables.

Grâce à la dépendance entre la longueur d'onde de fluorescence et la taille des nanocristaux, il est possible de choisir le spectre d'émission des nanocristaux en modifiant leurs dimensions.

30 Une autre propriété intéressante est liée à la large bande d'absorption des nanocristaux

semiconducteurs. En effet, tous les photons ayant une énergie plus grande que la largeur de bande interdite (en anglais, *forbidden energy gap*) sont absorbés.

5 Ainsi, on peut obtenir une grande séparation entre le spectre de fluorescence et le spectre de la lumière d'excitation. Ceci facilite la détection de la fluorescence et permet donc de simplifier le dispositif de mesure de température.

10 En particulier, les nanocristaux qui sont faits de CdSe (séléniure de cadmium) et sont recouverts d'une double coquille de CdS/ZnS ont les bonnes propriétés pour réaliser un capteur : ils ont un rendement de fluorescence élevé et une bonne stabilité dans le temps.

15 Conformément à l'invention, on a conçu un capteur ponctuel avec contact, en plaçant une couche sensible, faite de nanocristaux d'un matériau semiconducteur (on dit aussi « semiconducteur » au lieu de « matériau semiconducteur »), à l'extrémité d'un
20 guide d'onde optique (en anglais, *optical waveguide*), généralement une fibre optique, servant à guider les signaux optiques. La mesure s'effectue par contact direct entre l'extrémité de la fibre et l'objet dont la température est à mesurer.

25 Dans une version sans contact, la couche sensible est, au contraire, placée sur l'objet, et l'on assure un couplage optique aérien entre la couche sensible et la fibre optique.

30 Revenons sur les nanocristaux semi-conducteurs. Ce sont des matériaux luminescents, connus depuis plusieurs décennies. Leur spectre d'émission

dépend de leur taille lorsque celle-ci devient suffisamment petite. Pour des cristaux dont la taille se situe approximativement dans la gamme allant de 1 nm à 10 nm, cette dépendance est extrêmement prononcée.

5 La palette entière des couleurs des domaines visible, proche-infrarouge et ultraviolet peut être obtenue avec des nanocristaux semiconducteurs, par un choix approprié de leur taille et de leur composition. Pour couvrir le spectre visible, les
10 matériaux les plus étudiés sont les chalcogénures de cadmium (CdS, CdSe, CdTe).

D'une manière générale, la qualité optique d'un matériau luminescent, composé de nanocristaux semiconducteurs, dépend de plusieurs paramètres, dont
15 les plus importants sont :

- la taille des nanocristaux, qui règle la longueur d'onde d'émission,
- la distribution des tailles des nanocristaux, qui règle la largeur de raie d'émission,
20 et
- la passivation de surface des nanocristaux, qui est responsable du rendement quantique de fluorescence et de la stabilité dans le temps des nanocristaux.

25 Une technique efficace pour augmenter ce rendement quantique consiste à passiver une couche, ou cœur (en anglais, *core*), de nanocristaux d'un premier matériau semiconducteur, tel que CdSe par exemple, en faisant croître autour de ce cœur une autre couche, ou
30 coquille (en anglais, *shell*) d'un second matériau semiconducteur, par exemple ZnS, dont la largeur de

bande interdite est supérieure à celle du matériau du cœur. Ce système est appelé « cœur/coquille » dans la littérature scientifique.

5 A ce sujet, on pourra se reporter au document suivant :

P. Reiss, M. Protière et L. Li :
« Core/shell semiconductor nanocrystals », Small 5, 154 (2009).

10 Pour un système CdSe/ZnS, c'est-à-dire un système dont le cœur est fait de nanocristaux de CdSe et la coquille est faite de nanocristaux de ZnS, on peut obtenir un rendement quantique de fluorescence de l'ordre de 50% à 60%.

15 L'ajout d'une coquille intermédiaire en CdS ou en ZnSe, entre le cœur et la précédente coquille, ou coquille extérieure, améliore davantage les propriétés optiques, et un rendement quantique supérieur à 70% peut être obtenu. En outre, la présence de la coquille
20 intermédiaire permet de diminuer les contraintes cristallographiques entre le matériau du cœur et la coquille extérieure.

De façon précise, la présente invention a pour objet un procédé de mesure de la température d'un
25 objet, notamment d'un objet à température cryogénique, procédé dans lequel :

- on utilise un capteur comportant une première couche de nanocristaux d'un premier semiconducteur,
- 30 - on met la première couche de nanocristaux en contact thermique avec l'objet,

- on irradie les nanocristaux par une lumière d'excitation, apte à exciter les nanocristaux pour qu'ils émettent un rayonnement de fluorescence, et

5 - on détecte le rayonnement de fluorescence,

le procédé étant caractérisé en ce que :

- on détermine le temps de décroissance du rayonnement de fluorescence, le temps de décroissance étant fonction de la température à mesurer, et

10 - on détermine la température à mesurer à partir du temps de décroissance ainsi déterminé.

Selon un premier mode de réalisation particulier du procédé, objet de l'invention :

15 - le capteur comporte en outre un guide d'onde optique,

- on place la première couche de nanocristaux à une extrémité du guide d'onde optique, et

20 - on utilise le guide d'onde optique pour envoyer la lumière d'excitation vers les nanocristaux et pour récupérer et transmettre le rayonnement de fluorescence en vue de la détection de celui-ci.

Selon un deuxième mode de réalisation particulier :

25 - le capteur comporte en outre un guide d'onde optique,

- on place la première couche de nanocristaux sur l'objet, et

30 - on utilise le guide d'onde optique pour envoyer la lumière d'excitation vers les nanocristaux

et pour récupérer et transmettre le rayonnement de fluorescence en vue de la détection de celui-ci.

La présente invention concerne en outre, un dispositif de mesure de la température d'un objet, notamment d'un objet à température cryogénique, le dispositif comprenant :

- un capteur comportant une première couche de nanocristaux d'un premier semiconducteur, la première couche de nanocristaux étant prévue pour être mise en contact thermique avec l'objet,

- une source de lumière d'excitation pour irradier les nanocristaux, la lumière d'excitation étant apte à exciter les nanocristaux pour qu'ils émettent un rayonnement de fluorescence, et

- un détecteur du rayonnement de fluorescence, apte à fournir un signal représentatif de celui-ci,

le dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre des circuits électroniques pour déterminer le temps de décroissance du rayonnement de fluorescence à partir du signal ainsi fourni, le temps de décroissance étant fonction de la température à mesurer, et pour déterminer la température à mesurer à partir du temps de décroissance ainsi déterminé.

Selon un mode de réalisation préféré, les circuits électroniques sont configurés pour moduler la lumière d'excitation par un signal de modulation, pour mesurer le déphasage entre le signal de modulation et le rayonnement de fluorescence détecté, et pour déterminer le temps de décroissance à partir du déphasage ainsi mesuré.

Selon un mode de réalisation particulier du dispositif, objet de l'invention, le capteur comprend en outre :

5 - un guide d'onde optique à une extrémité duquel est placée la première couche de nanocristaux, et

- un réflecteur de lumière pour réfléchir, dans le guide d'onde optique, le rayonnement de fluorescence émis par les nanocristaux.

10 De préférence, la taille des nanocristaux va de 1 nm à 10 nm.

Le premier semiconducteur peut être choisi parmi Si, Ge, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, PbS, PbSe, PbTe, SnS, SnSe, SnTe, MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, CuInE₂, AgInE₂, Cu(In_xGa_{1-x})E₂, Cu₂Zn_xSn_yE_{1+x+2y} (où E est choisi parmi S, Se et Te et 0 ≤ x ≤ 1) et des mélanges de ceux-ci.

20 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention :

- le capteur comprend en outre une deuxième couche de nanocristaux d'un deuxième semiconducteur, qui entoure la première couche, et

25 - la largeur de bande interdite du deuxième semiconducteur est supérieure à la largeur de bande interdite du premier semiconducteur.

De préférence :

30 -le capteur comprend en outre une troisième couche de nanocristaux d'un troisième semiconducteur, entre les première et deuxième couches,

-la largeur de bande interdite du troisième semiconducteur est supérieure à la largeur de bande interdite du premier semiconducteur, et

5 -le paramètre de maille cristalline du troisième semiconducteur est intermédiaire entre celui du premier semiconducteur et celui du deuxième semiconducteur.

Certes, on connaît déjà une composition
10 permettant de mesurer des températures, par le document suivant auquel on se reportera :

Demande internationale, n° de publication WO 02/065077, Temperature-sensing composition.

15 Ce document divulgue l'utilisation de la fluorescence de nanocristaux semiconducteurs pour mesurer des températures.

Toutefois, la technique divulguée par ce document est utilisée pour mesurer des variations de température dans la gamme allant de 5°C à 40°C, tandis
20 que la présente invention porte essentiellement sur la mesure de très basses températures, allant de quelques kelvins à quelques dizaines de kelvins, en tout cas des températures essentiellement inférieures à -150°C.

De plus, dans le document, on utilise la
25 dépendance entre l'intensité de la fluorescence et la température pour déterminer cette dernière, alors que la présente invention utilise la dépendance entre le temps de décroissance de la fluorescence (en anglais, *fluorescence decay time*) et la température pour
30 déterminer cette dernière.

L'intensité de la fluorescence et le temps de décroissance de la fluorescence sont deux paramètres complètement différents ; et l'intensité de la fluorescence est soumise à des variations beaucoup plus aléatoires que le temps de décroissance de la fluorescence.

De plus, la variation de l'intensité de la fluorescence en fonction de la température n'est pas très prononcée (1,1% à 1,6% par degré Celsius), ce qui conduit à une faible précision relative pour la mesure.

En outre, dans le document, il est question de faire une cartographie de la température d'une surface, ce qui n'est pas l'objet de la présente invention.

15

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe transversale schématique d'un ensemble de nanocristaux que l'on peut utiliser pour la mise en œuvre de la présente invention,

- la figure 2 est une vue en coupe longitudinale schématique de la partie active d'un capteur que l'on peut utiliser pour la mise en œuvre de la présente invention,

- la figure 3 est une vue schématique et partielle d'un mode de réalisation particulier du dispositif, objet de l'invention,

5 - la figure 4 est une vue schématique d'un ensemble de circuits électroniques qui sont associés au dispositif représenté sur la figure 3,

- la figure 5 montre les variations du temps de décroissance de la fluorescence en fonction de la température, pour un exemple du dispositif, objet de
10 l'invention,

- la figure 6 est une vue schématique et partielle d'un autre mode de réalisation particulier du dispositif, objet de l'invention,

- la figure 7 est une vue en coupe
15 longitudinale schématique de la partie active d'un autre capteur que l'on peut utiliser pour la mise en œuvre de la présente invention, et

- la figure 8 est une vue schématique et partielle d'un autre mode de réalisation particulier du
20 dispositif, objet de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Dans un exemple de l'invention, pour mesurer la température d'un objet, généralement un
25 objet à une température cryogénique, on fabrique un capteur à partir d'une couche 2, ou cœur, de nanocristaux de CdSe (séléniure de cadmium), de 42 Å (4,2 nm) de diamètre, pourvue d'une double coquille en CdS/ZnS (figure 1).

30 Plus précisément, le cœur 2 est entouré d'une couche intermédiaire 4, ou coquille

intermédiaire, de nanocristaux de CdS ; et la coquille intermédiaire 4 est entourée d'une couche externe 6, ou coquille externe, de nanocristaux de ZnS.

5 En outre, une couche de passivation 8, généralement faite de ligands organiques, par exemple une couche de PMMA, entoure la couche externe 6.

10 Les nanocristaux du cœur 2 peuvent être excités par une lumière ultraviolette (longueur d'onde : 400 nm) et présentent alors une émission de fluorescence de couleur orange (longueur d'onde : 600 nm).

15 L'ensemble 10 des couches 4 à 8 ainsi obtenu est déposé à l'extrémité d'une fibre optique 12 de silice pure, de 100 μm de diamètre (figure 2). Cette fibre a préalablement été privée de sa gaine protectrice 14 sur une longueur de quelques millimètres.

20 La partie sensible du capteur, que l'on a ainsi formée, est recouverte d'une couche d'un matériau d'étanchéité 16 (en anglais, *sealant*), par exemple une couche de graisse Apiezon[®], puis cette partie sensible est insérée dans un embout métallique 18 ayant une bonne conductivité thermique, afin d'assurer un bon couplage thermique avec l'objet à mesurer 20.

25 Au lieu de cela, on pourrait remplir le trou 19 de l'embout de graisse puis y introduire la partie sensible du capteur.

On voit aussi que l'embout 18 est fixé à la gaine protectrice 14 par une couche de colle 22.

30 Il s'agit donc d'une mesure avec contact : l'extrémité du capteur obtenu 24, au niveau de laquelle

se trouve l'ensemble de nanocristaux 10, est mise en contact direct avec l'objet 20. Les nanocristaux sont ainsi en contact thermique avec cet objet 20.

De plus, la mesure est ponctuelle : on mesure la température d'un point de l'objet (zone dont la taille est sensiblement égale à la taille de l'ensemble de nanocristaux 10, c'est-à-dire de l'ordre de quelques nanomètres).

Pour mesurer la température, on envoie un signal lumineux d'excitation 26 vers la couche de nanocristaux 2 par l'intermédiaire de la fibre optique 12. Les nanocristaux ainsi excités émettent un rayonnement de fluorescence 28 qui est récupéré et transmis par la fibre 12 en vue du traitement de ce rayonnement pour déterminer la température de l'objet.

Plus précisément, le signal d'excitation 26, transmis par la fibre optique 12, est engendré par une diode émettrice de lumière violette 30 (figure 3). L'amplitude de la lumière émise par cette diode est modulée par un signal qui est de préférence sinusoïdal. L'onde lumineuse obtenue est injectée dans la fibre 12 (dont la gaine protectrice 14 n'est représentée) par l'intermédiaire d'un collimateur de fibre optique 32 et atteint la couche de nanocristaux 2 après s'être propagée dans la fibre.

La lumière de fluorescence 28, produite par la couche 2 de nanocristaux, se propage alors dans la fibre, du capteur 24 au collimateur 32, et atteint un photodétecteur 34.

Comme on le voit sur la figure 3, un filtre 36, plus précisément un filtre passe-bande à 405 nm,

est placé à la sortie de la diode 30 ; et un filtre 38, plus précisément un filtre passe-bande à 600 nm, est placé à l'entrée du photodétecteur 34.

De plus, la lumière d'excitation 26, issue du filtre 36, atteint le collimateur 32 après réflexion sur un miroir semi-transparent 40 ; et la lumière de fluorescence 28, issue du collimateur 32, atteint le photodétecteur 34 après avoir traversé le miroir semi-transparent 40 puis le filtre 38.

Le filtre 38 arrête la lumière d'excitation 26 réfléchie, susceptible d'atteindre le photodétecteur 34 ; et le filtre 36 arrête les longueurs d'onde indésirables de la lumière 26 émise par la photodiode pour garantir une bonne séparation entre les lumières d'excitation et de fluorescence.

La sortie du photodétecteur 34 fournit un signal électrique qui est représentatif de la modulation de la lumière de fluorescence. Le déphasage φ entre le signal sinusoïdal de modulation et le signal de sortie du photodétecteur 34 est une fonction du temps de décroissance de la fluorescence T_d .

En mesurant ce déphasage, on détermine ce temps T_d ; puis on en déduit la valeur T de la température à mesurer. Pour ce faire, on détermine préalablement une loi d'étalonnage, c'est-à-dire une relation entre T_d et T .

Pour un type donné de nanocristaux et un procédé donné de fabrication de ceux-ci, la reproductibilité est suffisante pour établir une « loi d'étalonnage standard » qui correspond à un calibrage

de base. Un étalonnage plus précis peut être associé à chaque capteur.

La figure 4 est une vue schématique des circuits électroniques qui sont associés à la diode émettrice de lumière 30 et au photodétecteur 34 de la figure 3.

Comme on le voit, un générateur de courant 42 est connecté aux bornes de la diode 30 pour commander l'émission lumineuse modulée sinusoidalement de celle-ci ; un amplificateur à transimpédance 44 est connecté aux bornes du photodétecteur 34 afin d'obtenir le signal de sortie de celui-ci ; et un amplificateur à détection synchrone 46 (en anglais, *lock-in amplifier*) est relié, d'une part, aux bornes de la diode 30 et, d'autre part, à l'amplificateur 44 pour déterminer et fournir en sortie le déphasage ϕ entre le signal sinusoidal de modulation et la sortie du photodétecteur 34.

Un circuit électronique 48 de traitement du signal de sortie de l'amplificateur 46 est prévu pour déterminer la température T à partir de la loi d'étalonnage qui est mémorisée dans ce circuit de traitement 48. Ce circuit 48 est muni d'un dispositif 50 d'affichage de la température ainsi déterminée et d'une interface (non représentée) de communication standard (par exemple RS232 ou Ethernet) pour transmettre la mesure à distance.

La vérification du principe de fonctionnement de l'exemple de capteur précédemment décrit a été réalisée avec un banc optique expérimental, couplé à la fibre optique 12. Plusieurs

capteurs ont été testés à différentes fréquences de modulation, dans une gamme de températures allant de 4 K à 50 K.

La figure 5 donne, pour un capteur, la relation (courbe I) entre le temps de décroissance de la fluorescence T_d et la température à mesurer T . Cette relation est obtenue à partir d'une mesure de phase à une fréquence de modulation F_m égale à 1 MHz.

Pour passer de la mesure du déphasage ϕ au temps de décroissance T_d , ou temps de réponse, on considère que le capteur se comporte, vis-à-vis du signal de modulation, comme un filtre passe-bas du premier ordre. Dès lors, le temps de réponse s'écrit simplement : $T_d = 3 \cdot \tan(\phi) / (2 \cdot \pi \cdot F_m)$.

La courbe II de la figure 5 correspond à la caractéristique de référence pour un nanocristal de CdSe, entouré par une coquille de ZnS, l'ensemble ayant un rayon de 2,1 Å (0,21 nm). A ce sujet, on se reportera au document suivant :

S.A. Crooker, T. Barrick, J.A. Hollingsworth et V.I. Klimov : « Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime », Applied Physics Letters, volume 82, numéro 17, 2003.

On remarque que les deux courbes I et II ont la même allure, alors que les composés utilisés sont un peu différents. En effet, le capteur comporte des nanocristaux fortement concentrés, à coquille intermédiaire de CdS, ce qui n'est pas le cas avec les nanocristaux de la courbe de référence II.

L'installation expérimentale, dont il vient d'être question, est destinée à vérifier le principe de fonctionnement d'un dispositif conforme à l'invention. Les performances de cette installation sont assez limitées. Mais comme elles dépendent directement du niveau des signaux mesurés, elles peuvent être largement améliorées avec un capteur et une chaîne de mesure optimisés.

Les résultats obtenus démontrent en tout cas qu'un exemple de dispositif conforme à l'invention fonctionne à partir de quelques kelvins jusqu'à au moins 50 K.

La figure 6 illustre schématiquement une mesure de température sans contact, effectuée conformément à l'invention.

Dans ce cas, l'ensemble 10 des couches 2, 4, 6 et 8 (figure 1) est déposé sur un substrat (non représenté) bon conducteur thermique et l'ensemble 10 est recouvert d'une couche ou d'un film transparent (non représenté). Puis le substrat est fixé à une zone ponctuelle de l'objet 20, dont on veut mesurer la température. La fixation peut être effectuée par collage, à l'aide de colle Stycast[®] par exemple.

La fibre optique 12, pourvue de sa gaine protectrice 14 et maintenue par des moyens appropriés, non représentés, est alors simplement utilisée pour focaliser la lumière d'excitation 26 sur l'ensemble 10, par l'intermédiaire d'une lentille appropriée 52, et pour récupérer et transmettre le rayonnement de fluorescence 28 en vue de la détection de celui-ci et de la mesure de la température.

A ce sujet, on se reportera à la description des figures 3 et 4.

On donne ci-après, un exemple de fabrication d'un dispositif à fibre optique et
5 nanocristaux, conforme à l'invention.

On décrit d'abord la synthèse des nanocristaux.

Toutes les manipulations de matériaux sensibles à l'air sont faites en utilisant une rampe à
10 vide (en anglais, *vacuum line*) standard ou de type Schlenk.

Pour la caractérisation, les spectres d'absorption des domaines ultraviolet et visible ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Hewlett-Packard
15 8452A (domaine spectral en longueur d'onde : 190-820 nm, résolution 2 nm) ; et les spectres de photoluminescence ont été acquis avec un spectromètre Hitachi F-4500. Pour ces mesures spectroscopiques, les solutions colloïdales diluées de nanocristaux dans de
20 l'hexane ont été placées dans des cuvettes en quartz ayant un chemin optique 1 cm.

Les rendements quantiques de fluorescence à température ambiante ont été obtenus par comparaison de l'intensité d'émission, intégrée spectralement, de la
25 solution de nanocristaux dans l'hexane avec l'intensité d'émission d'une solution de rhodamine 6G dans l'éthanol, les deux solutions ayant la même densité optique (inférieure à 0,03) à la longueur d'onde d'excitation (490 nm).

Les images de microscopie électronique à transmission ont été acquises avec un microscope JEOL 4000FX.

Tous les produits, sauf le stéarate de zinc
5 (Riedel de Haën), ont été achetés chez Sigma-Aldrich et
utilisés tels quels. La synthèse d'éthylxanthate de
zinc [cadmium], utilisé dans la croissance de la
coquille, est décrite par la suite : 0,005 mol de
chlorure de zinc [cadmium] est dissous dans 20 mL (mL :
10 millilitres) d'eau distillée. On lui ajoute une
solution de 0,01 mol d'éthylxanthogénate de potassium,
dissous dans 20 mL d'eau distillée. Un précipité blanc
est ainsi formé. Il est filtré puis lavé trois fois
avec 50 mL d'eau distillée, puis séché sous vide.

15 On décrit ci-après un exemple (exemple 1)
de préparation des nanocristaux d'un cœur en CdSe dont
le diamètre moyen vaut 4,2 nm. Ces nanocristaux
serviront ultérieurement à la préparation de
nanocristaux pour une structure cœur/double coquille
20 CdSe/CdS/ZnS.

On place 8 mmol de stéarate de cadmium
(précurseur de cadmium), 184 mmol d'acide stéarique,
200 mL d'oléylamine et 400 mL de 1-octadécène dans un
réacteur de 2 litres, comportant un thermomètre, un
25 condenseur, et un agitateur mécanique. Le mélange est
dégazé sous vide primaire pendant une heure, puis le
réacteur est rempli d'argon et chauffé à 250°C sous
agitation.

Une solution de sélénium, de concentration
30 0,4 mol/litre, est préparée séparément, à température
ambiante sous atmosphère inerte, en dissolvant 40 mmol

de poudre de Se dans 100 mL de trioctylphosphine. Cette solution est injectée rapidement dans le ballon contenant la solution de précurseur de Cd, toujours sous agitation vigoureuse. Au bout de 15 minutes, le milieu réactionnel est refroidi à environ 80°C afin d'arrêter la croissance des nanocristaux.

Ces derniers sont alors précipités par ajout de 500 mL d'acétone, puis de 200 mL d'éthanol à 50°C et encore de 300 mL d'acétone à 40°C. Ils sont ensuite séparés du liquide excédentaire par filtration à l'aide d'une colonne frittée.

Le rendement quantique obtenu vaut 9% et le rendement chimique vaut 2,1 g (88%).

On décrit ci-après un exemple (exemple 2) de la préparation de nanocristaux cœur/double coquille CdSe/CdS/ZnS (diamètre du cœur en CdSe : 4,2 nm ; diamètre de la couche cœur/double coquille : 6,2 nm).

Dans un ballon de 100 mL, 0,62 mmol d'éthylxanthate de cadmium, dissous dans 7,8 mL de trioctylphosphine, sont mélangés sous atmosphère inerte avec 1,9 mmol de stéarate de cadmium, dissous dans 22 mL de 1-octadécène. Ce mélange des précurseurs pour la coquille de CdS est placé dans une seringue.

Le mélange de précurseurs pour la coquille de ZnS est préparé de manière analogue, en utilisant 2,5 mmol d'éthylxanthate de zinc dans 31 mL de trioctylphosphine et 7,5 mmol de stéarate de zinc dans 98 mL de 1-octadécène.

Dans un réacteur d'un litre, on disperse environ 5×10^{-3} mmol de nanocristaux de cœur, ayant un diamètre moyen de 4,2 nm, et préparés comme on l'a

décrit dans l'exemple 1, dans un solvant constitué par un mélange de 220 mL d'oléylamine et de 220 mL de 1-octadécène, que l'on a dégazé sous vide primaire pendant une heure. Le réacteur est rempli avec de
5 l'argon et le mélange est chauffé à 200°C.

Dès que la température est stabilisée, la solution contenant le mélange des précurseurs pour la coquille de CdS est lentement injectée dans le ballon par un pousse-seringue, pendant 30 minutes, le contenu
10 du ballon étant vigoureusement agité. La température du réacteur est augmentée à 230°C, puis le mélange des précurseurs pour la coquille de ZnS est injecté pendant 45 minutes.

Les nanocristaux cœur/double coquille
15 obtenus sont purifiés par la méthode décrite dans l'exemple 1.

Le rendement quantique obtenu vaut 80%.

On décrit ensuite la préparation de la fibre optique.

20 Dans cet exemple (exemple 3), on décrit le dépôt d'une couche de nanocristaux CdSe/CdS/ZnS à l'extrémité d'une fibre optique.

On disperse 25 mg des nanocristaux CdSe/CdS/ZnS, préparés comme on l'a décrit dans
25 l'exemple 2, dans 1 mL de hexane. On dissout 50 mg de polyméthacrylate de méthyle [PMMA, poids 120 000] dans 1 mL de chlorobenzène anhydre. On mélange 0,03 g de la dispersion des nanocristaux avec 0,1 g de la solution de PMMA.

30 L'extrémité de la fibre optique a été préalablement dénudée jusqu'à sa gaine optique (en

anglais, *optical cladding*) et a été clivée. Elle est ensuite trempée pendant 5 secondes dans le mélange et l'opération est répétée trois fois après environ 1 minute d'attente entre deux trempages.

5 Après une heure de séchage, la fibre est prête à être montée dans son embout (figure 2). Cet embout a été préalablement nettoyé et le trou qu'il comporte a été en partie rempli avec de la graisse Apiezon[®]. La fibre est introduite dans le trou de
10 l'embout et immobilisée pendant le collage de la gaine sur l'embout à l'aide de colle Stycast[®]. Après 24 heures de séchage, la fibre est prête à être utilisée en tant que capteur de température.

 On décrit à présent un exemple de mesure de
15 la température à l'aide de la fibre préparée comme on l'a décrit dans l'exemple 3.

 L'embout de la fibre est inséré dans un trou calibré d'un bloc thermométrique. Ce dernier comporte un capteur de température cryogénique de
20 référence (capteur de type Germanium) et une résistance chauffante pour faire évoluer la température.

 L'ensemble est introduit dans un cryostat d'essais classique, qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 4K à 5K et qui est
25 uniquement muni de connecteurs électriques. L'un des connecteurs est remplacé par un presse-étoupe pour permettre le passage de la fibre optique. Cette dernière est reliée par l'intermédiaire d'un connecteur SMA au banc optique que l'on a décrit en faisant
30 référence à la figure 3.

Le capteur de référence est associé à une centrale de mesure, par exemple une centrale de mesure CABTF fabriquée par la société MII, qui donne la température directement en kelvins.

5 La chaîne de mesure du capteur optique est schématisée sur la figure 4. Elle comporte, à titre purement indicatif et nullement limitatif, un générateur de signaux Wavetek[®], un détecteur amplificateur PDA36A de la société Thorlabs, et un
10 amplificateur à détection synchrone SR844 de la société Stanford Research Systems, qui donne directement le déphasage entre le signal de modulation et le signal de fluorescence.

 Une première mesure de phase est effectuée
15 à température ambiante pour obtenir la référence de phase. Après refroidissement à l'aide d'hélium liquide, la température se stabilise à son minimum qui est proche de 4,2 K, (sans chauffage).

 Les différents points de mesure sont
20 ensuite balayés en injectant une puissance de chauffage variable dans le bloc de test.

 Pour chaque point, et après stabilisation, on mesure la température et le déphasage auquel on retranche la référence de phase. Le temps de
25 décroissance est ensuite calculé à l'aide de la relation mentionnée plus haut.

 On peut apporter un certain nombre d'améliorations au dispositif qui a été décrit plus haut. Ces améliorations portent sur :

- 30 - la partie sensible,
 - le circuit optique et la connectique, et

- l'électronique de mesure.

Pour un dispositif de mesure de température par contact, il est préférable que l'encapsulation de la partie active soit particulièrement soignée afin de protéger les nanocristaux, d'assurer un couplage thermique de bonne qualité et de minimiser le flux lumineux absorbé.

Un mode de réalisation particulier, comportant une seule fibre optique, est schématiquement représenté sur la figure 7.

Comme on le voit, une ferrule métallique 54, pourvue d'un trou calibré 56 guide et maintient l'extrémité de la fibre 12 privée de sa gaine protectrice 14. Un capot serti 58, de préférence métallique, assure la protection de la couche sensible placée à l'extrémité de la fibre.

La face interne 59 du capot est polie à la manière d'un miroir pour renvoyer la lumière vers la fibre, afin d'augmenter le signal tout en limitant les pertes et donc l'échauffement du matériau.

L'extrémité de la gaine protectrice 14 est collée dans un trou 60 de la ferrule 54, qui se prolonge par le trou calibré 56 comme on le voit sur la figure 7.

Dans la mesure où il est isotherme, le capot métallique serti 58 permet d'augmenter la surface d'échange avec l'objet (non représenté) dont on veut mesurer la température.

Par ailleurs, au lieu d'utiliser un capot ayant une face interne 59 polie comme un miroir, on pourrait déposer un matériau réfléchissant la lumière

sur les nanocristaux avant d'insérer l'extrémité de la fibre dans la ferrule 54.

Le circuit optique est de préférence muni d'un connecteur de fibre hermétique, placé à la sortie
5 du cryostat, afin de conserver la possibilité d'un démontage, comme dans le cas des liaisons électriques classiques.

Par ailleurs, les éléments optiques d'injection de lumière dans la fibre et de séparation
10 des signaux lumineux qui se propagent dans la fibre, à partir de la couche sensible 10, peuvent être réalisés par des techniques d'optique intégrée ou de micro-optique, afin de réduire la taille et le coût du dispositif.

15 On peut améliorer la technique de mesure pour s'affranchir de l'influence de la longueur de la fibre sur le déphasage. Pour ce faire, on peut utiliser, en tant que signal de référence, non pas le signal de modulation de la diode émettrice de lumière,
20 mais le signal de modulation que l'on détecte alors sur la lumière d'excitation qui est réfléchiée par l'extrémité de la fibre.

Ceci est schématiquement et partiellement illustré par la figure 8 où l'on voit un capteur de
25 température 62, pourvu de la fibre optique 12 et formé comme on l'a expliqué en faisant référence à la figure 2 ou 7.

La fibre optique 12 est reliée, par un connecteur approprié 64, à trois autres fibres
30 optiques, à savoir :

- une fibre 66 qui transmet la lumière d'excitation, générée par une diode émettrice de lumière 68,

5 - une fibre 70 qui transmet le rayonnement de fluorescence, issu de la couche sensible (non représentée) du capteur, à un photodétecteur 72 pourvu, en entrée, d'un filtre 74 passe-bande à 600 nm, et

10 - une fibre 76 qui transmet la lumière d'excitation réfléchiée par le capteur 62, à un autre photodétecteur 78 pourvu en entrée d'un filtre 80 passe-bande à 405 nm.

Le photodétecteur 78 fournit le signal de référence et le photodétecteur 72 fournit le signal de mesure à partir duquel on peut déterminer la
15 température.

On prévoit alors un dispositif électronique spécifique (non représenté) pour assurer le conditionnement des signaux, la mesure du déphasage et la conversion de la mesure en température, à partir de
20 courbes de calibrage.

Dans des exemples donnés plus haut, on a utilisé une fibre optique à l'extrémité de laquelle on a placé les nanocristaux semiconducteurs. Mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant la
25 fibre par un autre guide d'onde optique, par exemple un guide d'onde optique plan, et en fixant les nanocristaux semiconducteurs à l'extrémité du guide d'onde optique.

Par ailleurs, dans des exemples donnés plus
30 haut, on a utilisé un cœur fait de nanocristaux de CdSe. Mais ce cœur pourrait être fait de nanocristaux

d'un autre semiconducteur, apte à émettre un rayonnement de fluorescence, par exemple choisi parmi Si, Ge, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, PbS, PbSe, PbTe, SnS, SnSe, SnTe, MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, CuInE₂, AgInE₂, Cu(In_xGa_{1-x})E₂, Cu₂Zn_xSn_yE_{1+x+2y} (où E est choisi parmi S, Se et Te et 0 ≤ x ≤ 1) et des mélanges de ceux-ci.

L'utilisation de la coquille externe, mentionnée plus haut, n'est pas indispensable mais préférable. Cette coquille externe peut être faite d'un semiconducteur choisi dans la liste ci-dessus, à condition que :

i) sa largeur de bande interdite soit supérieure à celle du semiconducteur utilisé pour le cœur,

ii) l'alignement des bandes des deux semiconducteurs soit de type I (confinement des électrons et des trous dans le cœur).

De même, l'utilisation de la coquille intermédiaire, mentionnée plus haut, n'est pas indispensable mais préférable. Cette coquille intermédiaire peut être faite d'un semiconducteur choisi dans la liste ci-dessus, à condition que :

i) sa largeur de bande interdite soit supérieure à celle du semiconducteur utilisé pour le cœur,

ii) l'alignement des bandes du semiconducteur de la coquille intermédiaire et du

semiconducteur du coeur soit de type I (confinement des électrons et des trous dans le cœur),

iii) son paramètre de maille cristalline soit intermédiaire entre celui du matériau du cœur et
5 celui du matériau de la coquille externe.

Toutefois, l'utilisation d'un matériau de coquille externe ou de coquille intermédiaire ayant un alignement des bandes de type II avec le semi-conducteur utilisé pour le cœur est possible.

REVENDICATIONS

1. Procédé de mesure de la température d'un objet (20), notamment d'un objet à température cryogénique, procédé dans lequel :

5 - on utilise un capteur (24) comportant une première couche (2) de nanocristaux d'un premier semiconducteur,

10 - on met la première couche de nanocristaux en contact thermique avec l'objet,

- on irradie les nanocristaux par une lumière d'excitation (26), apte à exciter les nanocristaux pour qu'ils émettent un rayonnement de fluorescence (28), et

15 - on détecte le rayonnement de fluorescence,

le procédé étant caractérisé en ce que :

20 - on détermine le temps de décroissance du rayonnement de fluorescence (28), le temps de décroissance étant fonction de la température à mesurer, et

- on détermine la température à mesurer à partir du temps de décroissance ainsi déterminé.

25 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel

- le capteur comporte en outre un guide d'onde optique (12),

30 - on place la première couche (2) de nanocristaux à une extrémité du guide d'onde optique, et

- on utilise le guide d'onde optique pour envoyer la lumière d'excitation (26) vers les nanocristaux et pour récupérer et transmettre le rayonnement de fluorescence (28) en vue de la détection
5 de celui-ci.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel

- le capteur comporte en outre un guide
10 d'onde optique (12),

- on place la première couche (2) de nanocristaux sur l'objet (20), et

- on utilise le guide d'onde optique pour envoyer la lumière d'excitation (26) vers les
15 nanocristaux et pour récupérer et transmettre le rayonnement de fluorescence (28) en vue de la détection de celui-ci.

4. Dispositif de mesure de la température
20 d'un objet (20), notamment d'un objet à température cryogénique, le dispositif comprenant :

- un capteur (24) comportant une première couche (2) de nanocristaux d'un premier semiconducteur, la première couche de nanocristaux étant prévue pour
25 être mise en contact thermique avec l'objet,

- une source (30) de lumière d'excitation pour irradier les nanocristaux, la lumière d'excitation (26) étant apte à exciter les nanocristaux pour qu'ils émettent un rayonnement de fluorescence (28), et

- un détecteur (34) du rayonnement de fluorescence, apte à fournir un signal représentatif de celui-ci,

le dispositif étant caractérisé en ce qu'il
5 comprend en outre des circuits électroniques (42, 44, 46, 48) pour déterminer le temps de décroissance du rayonnement de fluorescence à partir du signal ainsi fourni, le temps de décroissance étant fonction de la température à mesurer, et pour déterminer la
10 température à mesurer à partir du temps de décroissance ainsi déterminé.

5. Dispositif selon la revendication 4, dans lequel les circuits électroniques sont configurés
15 pour moduler la lumière d'excitation (26) par un signal de modulation, pour mesurer le déphasage entre le signal de modulation et le rayonnement de fluorescence détecté (28), et pour déterminer le temps de décroissance à partir du déphasage ainsi mesuré.

20

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, dans lequel le capteur comprend en outre :

- un guide d'onde optique (12) à une
25 extrémité duquel est placée la première couche (2) de nanocristaux, et

- un réflecteur (59) de lumière pour réfléchir, dans le guide d'onde optique, le rayonnement de fluorescence émis par les nanocristaux.

30

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel la taille des nanocristaux va de 1 nm à 10 nm.

5 8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel le premier semiconducteur est choisi parmi Si, Ge, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, PbS, PbSe, PbTe, SnS, SnSe, SnTe, MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, CuInE₂, AgInE₂, Cu(In_xGa_{1-x})E₂, Cu₂Zn_xSn_yE_{1+x+2y} (où E est choisi parmi S, Se et Te et 0 ≤ x ≤ 1) et des mélanges de ceux-ci.

15

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel

- le capteur comprend en outre une deuxième couche (6) de nanocristaux d'un deuxième semiconducteur, qui entoure la première couche (2), et

20 - la largeur de bande interdite du deuxième semiconducteur est supérieure à la largeur de bande interdite du premier semiconducteur.

25

10. Dispositif selon la revendication 9, dans lequel

-le capteur comprend en outre une troisième couche (4) de nanocristaux d'un troisième semiconducteur, entre les première et deuxième couches (2, 6),

30

-la largeur de bande interdite du troisième semiconducteur est supérieure à la largeur de bande interdite du premier semiconducteur ; et

5 -le paramètre de maille cristalline du troisième semiconducteur est intermédiaire entre celui du premier semiconducteur et celui du deuxième semiconducteur.

1 / 3

FIG. 1

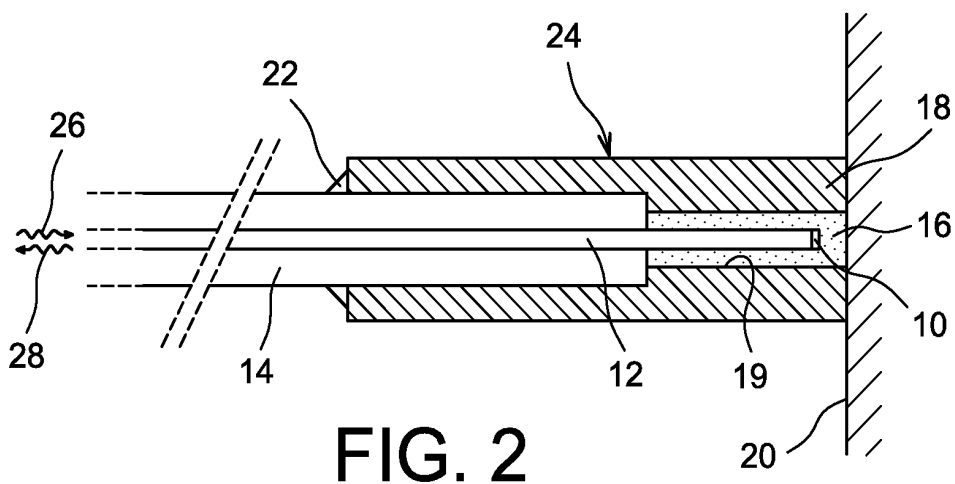
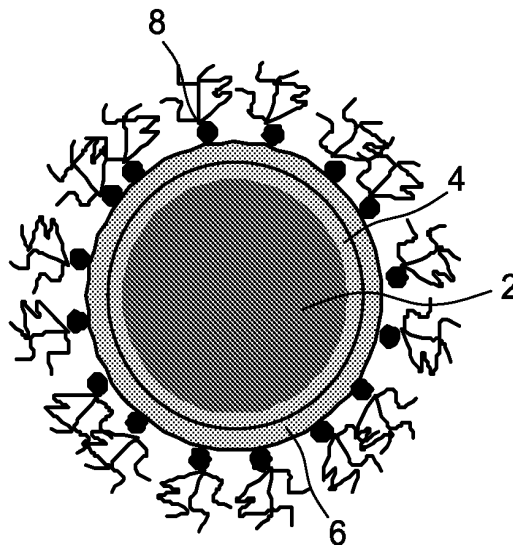


FIG. 2

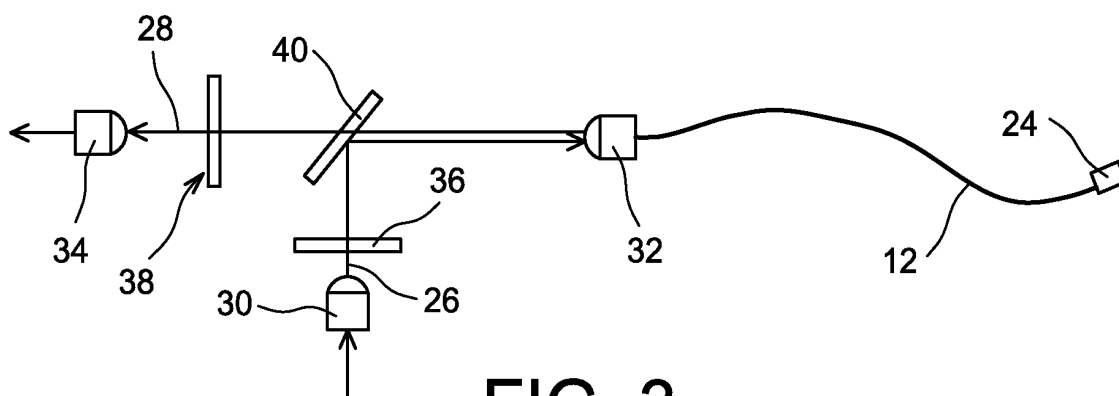


FIG. 3

2 / 3

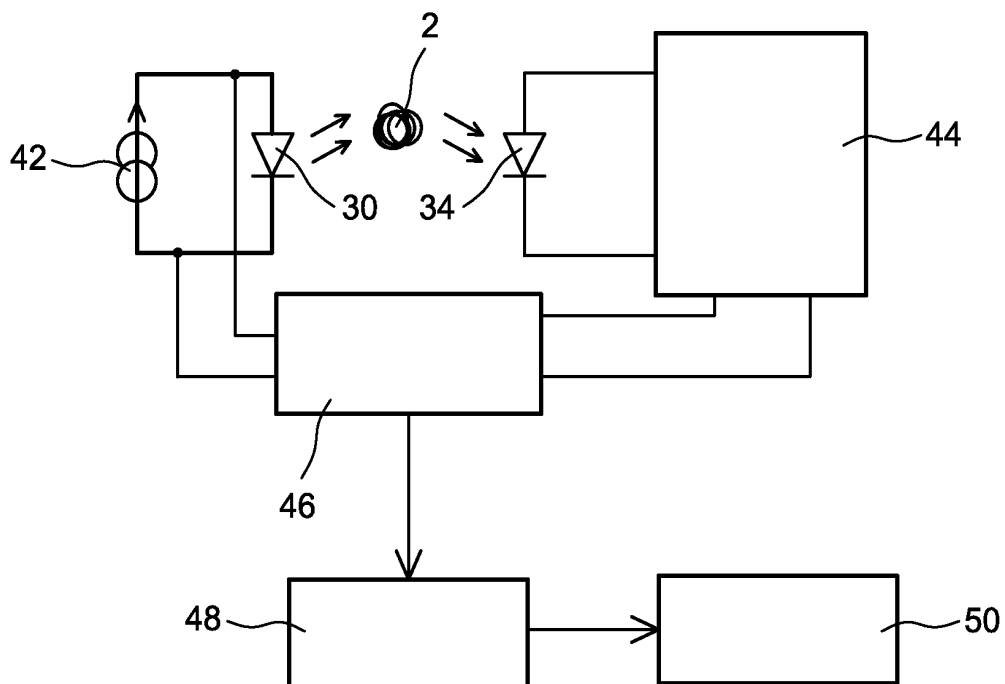


FIG. 4

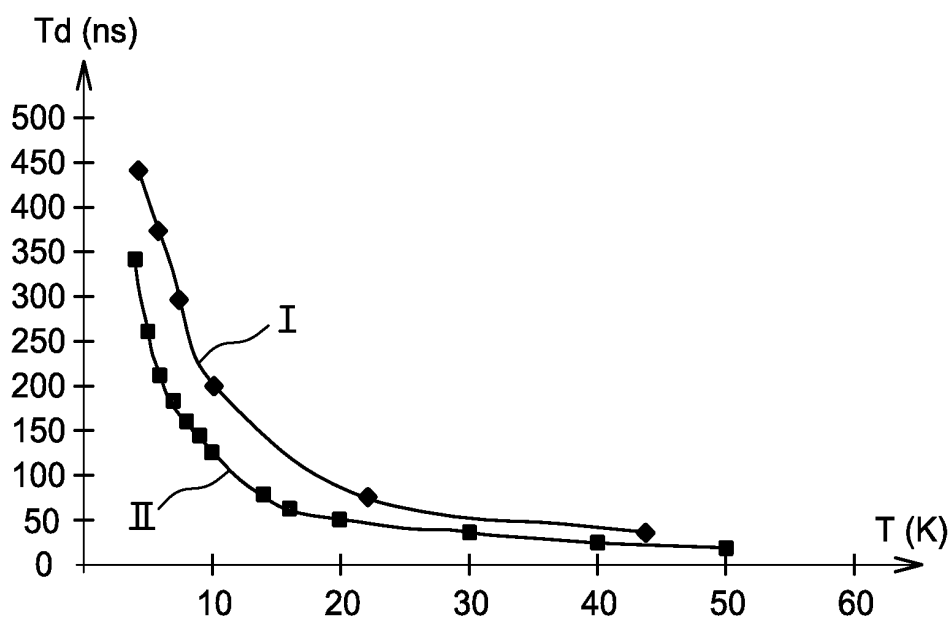


FIG. 5

3 / 3

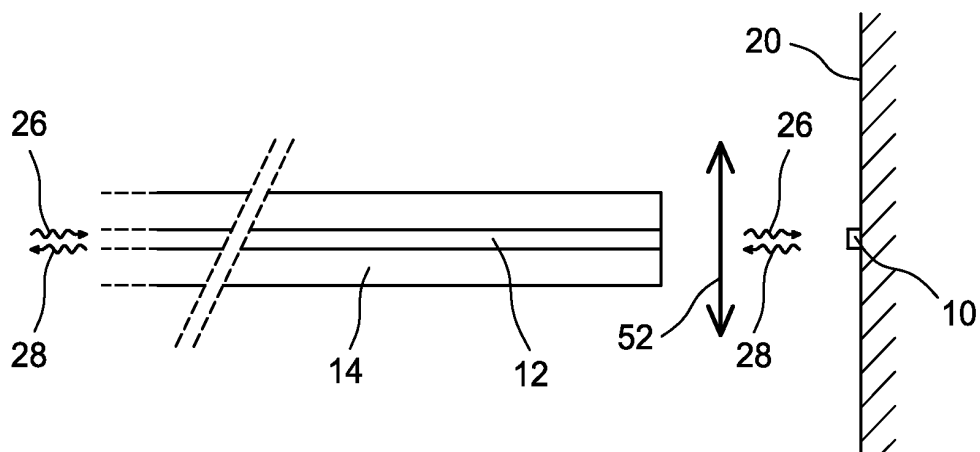


FIG. 6

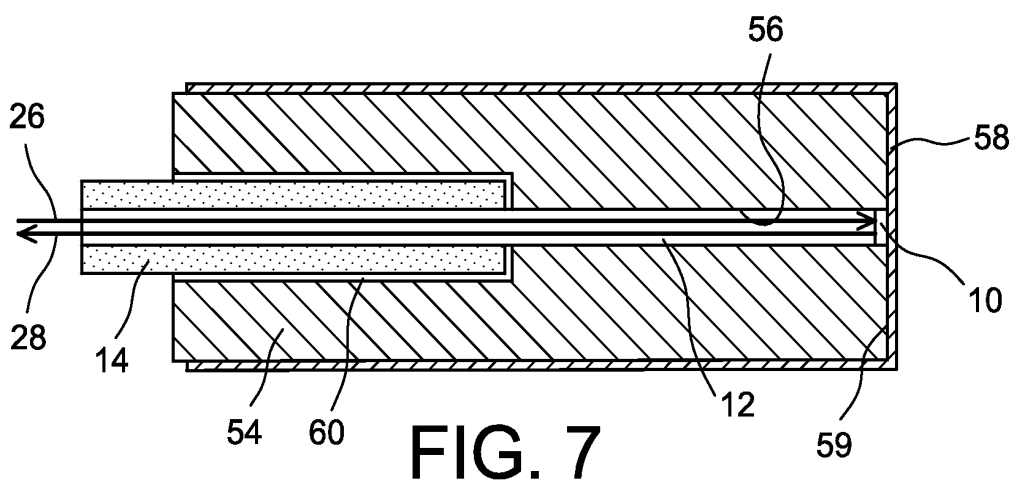


FIG. 7

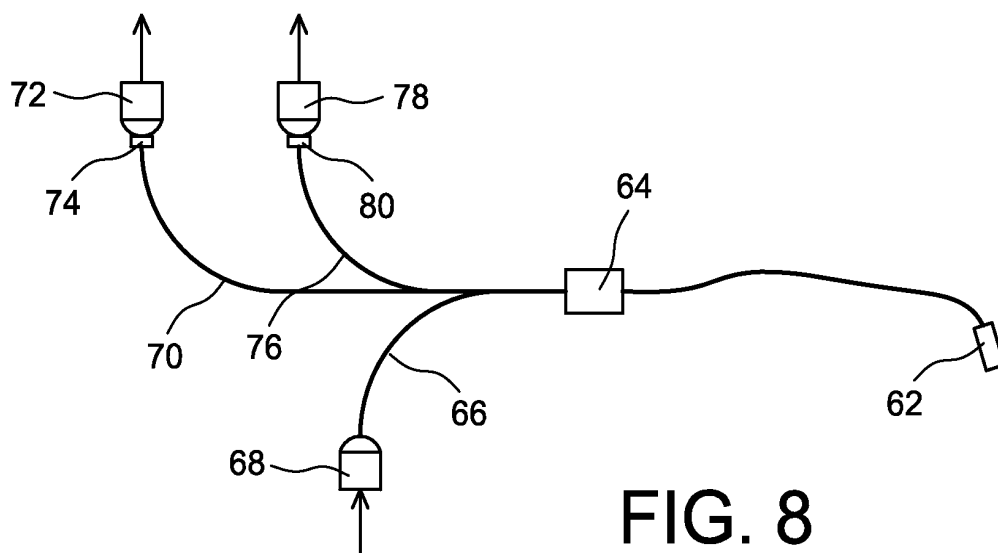


FIG. 8



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 739480
FR 1053041

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/189359 A1 (CHEN WEI [US] ET AL) 16 août 2007 (2007-08-16) * abrégé * * alinéas [0083] - [0085]; figure 1 *	1-10	G01K11/20
X	EP 1 920 238 B1 (INST WYSOKICH CISNIEN POLSKIEJ [PL]) 10 juin 2009 (2009-06-10) * alinéas [0007] - [0015] *	1,4	
A	LOW ET AL: "Assembly of CdSe/ZnS nanocrystals on microwires and nanowires for temperature sensing", SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 130, no. 1, 10 mars 2008 (2008-03-10) , pages 175-180, XP022519663, ISSN: 0925-4005, DOI: DOI:10.1016/J.SNB.2007.07.123 * le document en entier *	1,3,4,8, 9	
A	US 4 437 772 A (SAMULSKI THADDEUS V [US]) 20 mars 1984 (1984-03-20) * abrégé *	1,2,4-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G01K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 janvier 2011		de Bakker, Michiel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1053041 FA 739480**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-01-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007189359	A1	16-08-2007	AUCUN	

EP 1920238	B1	10-06-2009	AT 433570 T	15-06-2009
			CN 101248347 A	20-08-2008
			EP 1920238 A1	14-05-2008
			JP 2009507219 T	19-02-2009
			WO 2007027116 A1	08-03-2007
			US 2009256083 A1	15-10-2009

US 4437772	A	20-03-1984	AUCUN	
