



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE

LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOUBAKR BELKAID - TLEMCCEN

Faculté des sciences

Département de physique

Unité De Recherche Matériaux Et Energies Renouvelables

- URMER -

Mémoire présenté par

M^{elle} BELATI SARRA

En vue de l'obtention du diplôme de

Master de physique

Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

Thème

***Détermination De La Conductivité Thermique Des Films Minces
Par Microscopie Thermique A Sonde Locale***

Soutenue publiquement le 29 Juin 2013 devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------|--------------|------------------|
| Mr. A.BENYOUCEF | Président | MCB-UAB-Tlemcen |
| Mme.A.OULD-ABBAS | Encadreur | Pr -UAB-Tlemcen |
| Mr.S.AMARA | Examinateur | MCA- UAB-Tlemcen |
| Melle. M. BOUCHAOUR | Examinatrice | MAA- UAB-Tlemcen |

Remerciement

Je remercie avant tous Dieu tout puissant de m'avoir donné la force d'atteindre mon but et d'accomplir avec succès mon travail.

Je tiens à remercier M^{me} A.OULD-ABBAS, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de diriger ce travail et qu'elle trouve ici d'expression de mon gratitude pour l'expérience et le savoir qu'elle a bien voulu me faire partager ainsi que pour tous les efforts qu'elle a déployé pour une compréhension de ce sujet.

A M^r A .Benyoucef, Maître de Conférences Classe "B" à l'Université de Tlemcen qui m'a honoré par sa présidence du jury de ce mémoire.

Mes plus vifs remerciements à M^{elle} M. BOUCHAOUR, Maître Assistante Classe "A" et M^r S.AMARA, Maître de Conférences Classe "A" qui ont bien voulu examiner ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail avec tout mon amour pour ma très chère grande mère maternelle Rabia.

Et spécialement à ma très chère mère qui m'a beaucoup aidé, ainsi que mon cher frère Mohammed.

A mon oncle Nasreddine, qui m'a encouragé dans mes études, mes tantes : Djamila, Hafida et Zahira, ma belle sœur Farida, tata Nouria, mes cousins et mes cousines, surtout Fatima Zohra, Bouchera Imene et son mari.

A tous mes amis(es) de la promo, durant l'année universitaire « 2012-2013 », bien sûr sans oublier Ihçène, Nadia et Sihame.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste mémoire.

Nomenclature

Lettres latines

b : Rayon de contact sonde – échantillon (m)

D : Diffusivité thermique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_{Pt} : Diamètre de la sonde thermique (m)

e : Epaisseur (m)

G : Conductance de l'échange thermique pointe – échantillon ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)

G_{Pt} : Conductance thermique de la sonde ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)

G_W : Conductance de l'échange thermique de la sonde – Wollaston ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)

hp : Coefficient de convection naturelle ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

I : Intensité (A)

k : Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

L : Longueur (m)

lp : Libre parcours moyen des phonons (m)

P : Puissance (W)

S : Surface (m^2)

T : Température (K)

T_{op} : Température moyenne de la pointe ($^{\circ}\text{C}$)

T_p : Température de paroi (K)

T_{p_0} : Température de référence (°C)

t : Temps (s)

V_{out} : Tension d'équilibre du pont (V)

V_p : Tension aux bornes de la pointe thermique (V)

v : Vitesse de la particule (m.s⁻¹)

x,y,z : Coordonnées spatiales

Lettres grecques

ω : Pulsation

μ : Longueur de diffusion thermique (m)

ϕ : Flux thermique (W.m⁻²)

ρ : Résistivité électrique ($\Omega.m$)

α : Coefficient thermique de résistivité (K⁻¹)

$\frac{\Delta P}{P}$: Rapport de puissance

Indices

a : Température ambiante

AC : Composante alternative

bal : Balistique

bulk : Matériau massif

DC : Composante continue

e : Electronique

ec : En contact

eq : Equivalent

hc : Hors contact

ir : Irradié

mc : Monocouche

sol-sol : Solide - solide

t : Total

Listes des figures & tableaux

Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I-1 : Défauts cristallins..... | 6 |
| Tableau I.2 : valeurs expérimentales du nombre de Lorentz L_L à 0°C..... | 8 |
| Tableau I.3 : Résumé des possibilités de détection..... | 10 |
| Tableau I.4 : Caractéristiques des différents microscopes à sonde locale..... | 15 |
| Tableau II-1: Caractéristiques physiques de l'air à différentes pressions..... | 35 |
| Tableau II-2: Conductivités thermiques des échantillons d'étalonnage..... | 41 |
| Tableau III-1 : Caractéristiques des films minces de silicium mésoporeux étudiés | 55 |

Figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Interactions subies par un phonon dans un film mince d'épaisseur e | 7 |
| Figure I.2 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique | 11 |
| Figure I-3 : Schéma d'un microcapteur thermique..... | 12 |
| Figure I-4 : Schéma de principe d'un microscope en champ proche..... | 13 |
| Figure II-1 : Configuration originelle du SThM avec une pointe thermocouple. L'asservissement du déplacement vertical de la pointe est dirigé de façon à maintenir constante la température de la jonction. Les déplacements de la pointe sont contrôlés par le système piézo-électrique..... | 21 |

| | |
|--|----|
| Figure II-2 : Nanothermocouple de microscopie thermique à sonde locale..... | 22 |
| Figure II-3: Micropointe thermorésistive filiforme développée par Dinwiddie et al. [12] (a.) et nanoresistor proposé par Weaver et al.[20](b)..... | 23 |
| Figure II-4: Images de la sonde thermorésistive utilisée présentant le support en forme de demi-lune, le bras de levier en Wollaston et le filament de platine-rhodium..... | 24 |
| Figure II-5 : Passage du dispositif réel à la schématisation des ailettes..... | 27 |
| Figure II-6 : Représentation de l'échantillon monocouche..... | 28 |
| FigureII-6: Contributions des conduction solide - solide ($G_{sol-sol}$) et conduction à travers l'air (G_g) à la conductance thermique du couplage pointe – échantillon en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon..... | 31 |
| Figure II-7 : a) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) et b) image de topographie de l'apex de la pointe thermique..... | 31 |
| FigureII-8: Description géométrique utilisée pour décrire l'aire de couplage thermique par conduction à travers l'air environnant..... | 32 |
| Figure II-9 : Variation de la mesure pour une pointe éloignée de toute surface en fonction de la pression dans l'enceinte. $V_{out} = f(\text{pression})$ | 33 |
| Figure II-10 : Variation de la puissance dissipée dans une pointe, éloignée de toute surface, en fonction de la pression dans l'enceinte. $P_{phc} = f(\text{pression})$ | 34 |
| Figure II-11: Variation théorique du coefficient de convection naturelle le long de la pointe, h , et de la puissance perdue par convection naturelle Q_{conv} par le filament supposé isotherme en fonction de la pression dans l'enceinte..... | 36 |
| Figure II-12: Evolution du rapport $\Delta P/P$ pour différentes pressions de gaz dans l'enceinte en fonction de la distance entre une pointe et de la surface d'un échantillon de silicium monocristallin..... | 37 |

| | |
|--|----|
| FigureII-13 : Courbes de sensibilités normalisées de la mesure SThM calculées à partir de l'équation (II-13) autour des paramètres de référence $Gg_0 = 2,5.10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$, $b_0 = 0,8 \mu\text{m}$ et $bc_0 = 10 \text{ nm}$ | 39 |
| Figure II-14 : Courbes d'étalonnage du SThM pour la mesure de conductivités thermiques..... | 42 |
| FigureII-15: Courbes de sensibilités normalisées de la mesure SThM calculées à partir de l'équation (II-13) autour des paramètres de référence $Gg_0 = 4,25.10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$, $b_0 = 0,9 \mu\text{m}$ et $bc_0 = 7,5 \text{ nm}$ | 44 |
| Figure III-1: Représentation des différents transferts thermiques entre la sonde et l'échantillon..... | 52 |
| Figure III-2 : Représentation de la structure du silicium mésoporeux..... | 54 |
| Figure III-3 : Photographie montrant la couche de silicium poreux sur la surface de la plaque de silicium (1 mm sur la photo correspond à la longueur réelle de $0,94 \mu\text{m}$)..... | 54 |
| Figure II-4 : la conductivité thermique de silicium mésoporeux en fonction de l'épaisseur..... | 56 |
| Figure III-5 : Evolution de la conductivité thermique des films minces en fonction de leur épaisseur..... | 57 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction Générale | 1 |
| Chapitre I : Conductivité thermique de films minces..... | 4 |
| I.1-La conduction thermique dans les solides | 5 |
| I.1.1- Propagation de la chaleur par les phonons..... | 5 |
| I.1.2- Contribution électronique dans les matériaux électriquement conducteurs | 7 |
| I.2- Caractérisation de films minces | 9 |
| I.2.1- Méthodologie de la caractérisation thermique des films minces..... | 9 |
| I.3-Différentes techniques de caractérisation : Les microscopes à sonde locale..... | 12 |
| I.3. 1- Principe de fonctionnement..... | 12 |
| I.3.2- Différents microscopes à sondes locales | 14 |
| I.3.3- Intérêt de la microscopie thermique à sonde locale | 16 |
| I.4-Conclusion Chapitre I | 16 |
| I.5-Bibliographies du chapitre I | 16 |
| Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale | 19 |
| II.1-Introduction | 20 |
| II.2- Les microscopes thermiques à sonde locale..... | 20 |
| II.2.1- Bref historique..... | 20 |
| II.2.2- Quelques pointes thermiques actuelles..... | 22 |
| II.3-Le dispositif expérimental | 24 |
| II.3.1- Introduction | 24 |
| II.3.2- Le microscope thermique à sonde locale | 24 |
| II.4-Développement de la microscopie thermique à sonde locale | 26 |
| II.4.1- Signal modèle développé pour l'analyse de films minces..... | 26 |
| II.5 Validation expérimentale du modèle - Cas des échantillons massifs | 33 |
| II.5.1. Analyse de mesures à différentes pressions dans l'enceinte à vide | 33 |
| II.5.2. Etude des sensibilités de la mesure avec le SThM | 38 |
| II.6-Conclusion Chapitre II | 44 |
| II.7- Bibliographies du chapitre II | 45 |
| | |
| Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux » | 48 |
| III.1-Introduction : | 49 |
| III.2-Les différents domaines d'applications du microscope thermique à sonde locale..... | 49 |

| | |
|---|-----------|
| III.3-Transferts thermiques de la sonde vers l'échantillon..... | 50 |
| III.4-Les échantillons de l'étude..... | 53 |
| III.5-Conclusion : | 57 |
| <u>III.6- Bibliographies de chapitre III :</u> | <u>57</u> |
| Conclusion Générale..... | 59 |

Introduction Générale

Introduction Générale

On explore aujourd'hui des objets de taille inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible : les biologistes étudient les protéines ou les molécules d'ADN ; les spécialistes des matériaux s'intéressent aux défauts atomiques des cristaux ; les ingénieurs de l'industrie micro-électronique créent des pistes de circuit intégré dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines d'atomes. Encore récemment, on n'observait les très petites structures que par des techniques complexes et souvent destructrices, telles la microscopie électronique et la diffraction des rayons X ; les microscopes classiques, à lumière visible, étaient inopérants. Une nouvelle famille de microscopes donne désormais un accès direct aux microstructures : les années 80 ont été marquées par l'apparition de microscopes d'un type nouveau, à haute résolution, donnant des images à l'échelle atomique de la surface des matériaux. Le premier d'entre eux, le microscope à force atomique est développé peu après. D'autres microscopes naissant de ces inventions, les microscopes en champ proche ; ils donnent des cartographies locales à haute résolution de propriétés électroniques, optiques, mécaniques, magnétiques de matériaux . Ainsi la microscopie en champ proche est la base des microscopes à sonde locale.

Les microscopies à sonde locale se développent en effet à partir des avancées scientifiques et techniques de la microscopie par effet tunnel, dont le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope : AFM) et le microscope thermique à sonde locale (Scanning Thermal Microscope : SThM). Utilisant toutes le balayage d'une pointe sonde à proximité d'un échantillon, elles fournissent des images qui sont des cartographies à très haute résolution de propriétés spécifiques de la surface de l'échantillon selon le type de sonde utilisée. Diverses propriétés (structurales, électroniques, chimiques, optiques...) et leurs variations locales à l'échelle nanométrique ou subnanométrique peuvent être ainsi imagées et étudiées.

Introduction Générale

Grâce à leur grand pouvoir de résolution, les microscopies à sonde locale prennent le relais des microscopies classiques pour étudier la matière jusqu'à l'échelle atomique. Ce travail concerne le développement de la microscopie thermique à sonde locale et vise la caractérisation de la conductivité thermique de films minces de différents matériaux. Ce mémoire s'articule en trois chapitres :

Chapitre I : La conductivité thermique de films minces, dans ce chapitre nous décrivons la notion de conductivité thermique aux échelles micrométriques et submicrométriques. Ainsi la caractérisation de films minces et nous présentons les microscopes à sonde locale et son intérêt.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale : En vue de la caractérisation thermique de films minces, nous présentons le modèle de *Lefèvre* pour pouvoir l'appliquer à de tels échantillons. Le modèle que nous décrivons, prend en compte une nouvelle description du couplage thermique entre la sonde et l'échantillon. Dans le cas d'échantillons massifs, cette nouvelle description du couplage a permis l'obtention de courbes d'étalonnage théoriques qui corroborent mieux les mesures expérimentales sur des échantillons standards.

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces

« **silicium mésoporeux** » : Nous avons étudié le transfert thermique de la sonde vers l'échantillon qui permet la détermination de la conductivité thermique des couches minces, et en prend comme exemple « le silicium mésoporeux » pour faire une programmation avec MATLAB sur la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur pour différent porosité.

Chapitre I : Conductivité thermique de films minces

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

I.1-La conduction thermique dans les solides

Dans les solides, le mécanisme de transfert thermique par conduction peut se réaliser par deux processus intimement couplés : les oscillations des ions autour de leur position d'équilibre qui se traduit par une vibration de réseau et le mouvement des électrons libres. Ainsi la conductivité thermique k des solides est écrite de manière générale sous la forme :

$$k = k_p + k_e \quad \text{I-1}$$

Avec k_p la composante phonique de la conductivité thermique et k_e la composante électronique. La section I.1 de ce chapitre est dédiée au transport de la chaleur par les phonons et la section I.2 concerne celui par les électrons dans les métaux normaux. Nous discutons également à travers ces deux sections l'influence de la microstructure (défauts, joints de grains...) des matériaux sur la conductivité thermique. Ainsi la caractérisation de films minces, les différentes techniques des microscopes à sonde locale et son intérêt.

I.1.1- Propagation de la chaleur par les phonons

La conduction phonique concerne tout type de matériaux qu'il soit isolant ou conducteur électrique. Dans les matériaux diélectriques tels que le silicium et le carbure de silicium, cette contribution à la conductivité thermique prédomine.

I.1.1.1- Expression théorique de la conductivité thermique

Dans le cas d'un matériau anisotrope, la conductivité thermique k dépend de la direction du flux thermique. Dans un matériau non métallique, le flux de chaleur dans la direction x est la somme des énergies transportées par chaque mode de vibration :

$$q = \sum_{\psi, j} N_j(\psi) h \omega_j(\psi) (v_j(\psi))_x \quad \text{I - 2}$$

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

Où $q = Q/A$ est la densité de flux de chaleur, $N_j(\psi)$ est la population de phonons à l'état j et $v_j(\psi)x$ est la vitesse de groupe dans la direction x .

La conductivité thermique globale est alors donnée par l'expression suivante [3] [6] :

$$k = \frac{1}{3} \sum_{\psi, j} \tau_j(\psi) v_j^2(\psi) C_j(\psi) \quad \text{I - 3}$$

Où τ_j est le temps de relaxation qui traduit le retour de $N(\psi)$ à sa position d'équilibre selon une loi exponentielle et $C_j(\psi)$ correspond à la contribution de la chaleur spécifique volumique du mode ω_j .

1.1.1.2- Diffusion des phonons dans les matériaux

1.1.1.2.a- Interaction phonon-phonon - Processus umklapp

Le libre parcours moyen l_p des phonons est déterminé principalement par deux phénomènes : la diffusion géométrique et la diffusion par d'autres phonons. Si les forces inter-atomiques étaient purement harmoniques, il n'y aurait pas de mécanisme de collision entre phonons et le libre parcours moyen ne serait limité que par les collisions du phonon avec les limites du cristal.

1.1.1.2.b- Influence des défauts

Les défauts cristallins dans les matériaux peuvent être regroupés sous deux catégories [10] :

| Défauts ponctuels | Défauts étendus |
|---|---|
| Lacunes Substitutions Interstitials | Dislocations Parois (joints de grains, Surface d'une cristallite) |

Tableau I-1 : Défauts cristallins

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

Tout défaut dans un réseau cristallin a tendance à diffuser les phonons [5] [8]. Cette dispersion, ou diffusion, limite le libre parcours de ces derniers et par conséquent contribue à la résistivité thermique.

I.1.1.2.c- Interaction phonon – électron

Un dernier mécanisme de diffusion des phonons à prendre en compte dans les matériaux électriquement conducteurs est l'interaction phonon – électron. Les différentes interactions qu'un phonon peut subir au sein d'un film mince d'épaisseur e et que nous venons de décrire sont rappelées dans la figure I-1

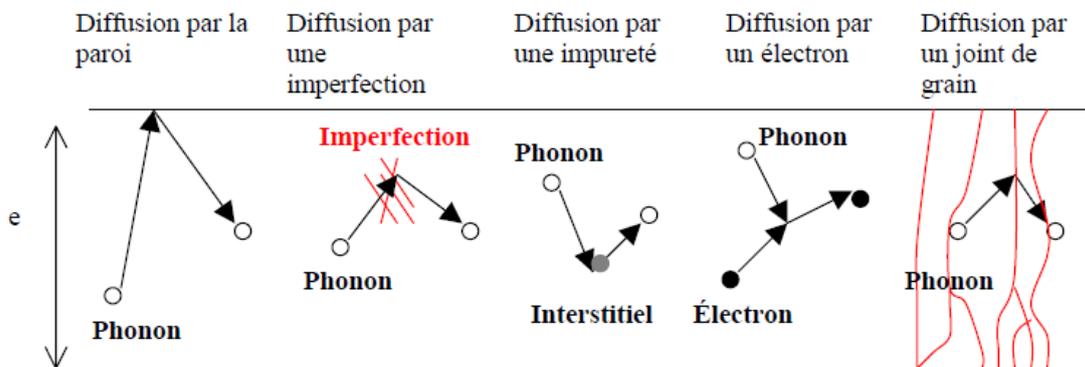


Figure I-1 : Interactions subies par un phonon dans un film mince d'épaisseur e [2]

I.1.2- Contribution électronique dans les matériaux électriquement conducteurs

Pour ces matériaux, la conductivité thermique est essentiellement liée au transport de l'énergie thermique par les électrons et il y a effectivement un lien entre la loi d'Ohm et la loi de Fourier. Ce lien est décrit par la loi de Wiedemann-Franz.

I.1.2.1- Loi de Wiedemann – Franz

Le rapport de la conductivité thermique k_e et de la conductivité électrique σ est donné par la loi de *Wiedemann – Franz* :

$$\frac{K_e}{\sigma} = L_L T \quad \text{I-4}$$

Où L_L est le nombre de Lorentz.

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

Dans l'approximation des électrons libres, L_L est donné par :

$$L_L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{J} \cdot \Omega \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \quad \text{I-5}$$

La relation (I.4) est basée sur le fait que la conductivité thermique électronique k_e augmente avec la vitesse moyenne des électrons mais que la conductivité électrique diminue avec cette vitesse à cause des collisions entre les électrons et les défauts dans les matériaux. Cette relation est très importante car elle permet, connaissant la résistivité électrique d'un métal, $\rho = 1/\sigma$ (relativement facile à mesurer), d'obtenir une estimation de k_e , donc de sa conductivité thermique k , aux températures voisines de 300 K. Bien que (I.5) soit obtenue dans l'approximation des électrons libres, on vérifie la valeur de cette grandeur dans le tableau I.2.

| Métal | Cu | Ag | Au | Cd | Mo | Pb | Pt | Sn | W | Zn |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $L_L (10^{-8} \text{J} \cdot \Omega \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$ | 2.23 | 2.31 | 2.35 | 2.42 | 2.61 | 2.47 | 2.51 | 2.52 | 3.04 | 2.31 |

Tableau I.2 : valeurs expérimentales du nombre de Lorentz L_L à 0°C [4]

I.1.2.2- Résistivité électrique des métaux normaux

La résistivité électrique des métaux normaux (non supraconducteurs) est gouvernée par le temps de relaxation des électrons au niveau de Fermi. Il est intéressant de discuter de la façon dont ce temps de relaxation dépend de la température. En effet, dans les métaux, la loi de Wiedemann – Franz est bien adaptée pour les très basses températures ($T \ll \theta_D$) et pour les hautes températures ($T > \theta_D$), avec θ_D : la température de Debye définie par : $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$

Il est important de noter que la loi de Wiedemann – Franz n'est plus applicable lorsque la contribution de la conductivité thermique par les phonons devient comparable à celle par les électrons.

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

I.2- Caractérisation de films minces

Cette 2^{ème} partie du chapitre I s'intéresse à la problématique de la caractérisation expérimentale des films minces en thermique.

Les propriétés des matériaux à des échelles toujours plus petites a conduit les scientifiques à développer et mettre au point des instruments de plus en plus précis. Ces recherches se sont vues dynamisées par l'avènement de la mécanique quantique laquelle a permis la mise au point de la microscopie à effet tunnel (STM). Ce nouvel instrument est à l'origine d'une vaste descendance formant la famille des microscopies dites à champ proche.

On peut citer par exemple le microscope à force atomique (AFM), le microscope thermique, le microscope à force de friction, le microscope à force magnétique (MFM), le microscope à force électrostatique (EFM) et le microscope à capacité (SCM).

I.2.1- Méthodologie de la caractérisation thermique des films minces

Le principe général de la mesure d'une propriété thermique repose sur les trois étapes suivantes :

1. La création d'une source de chaleur en surface du matériau à étudier, dans le cas où ce dernier ne contient pas de source interne,
2. La mesure du champ de température surfacique associé à la diffusion, au sein du matériau, de la chaleur issue de la source,
3. Le traitement des données expérimentales, le classement des méthodes en fonction du régime temporel d'excitation thermique de l'échantillon et de la méthode de détection du champ de température en surface de l'échantillon. Ces méthodes sont énoncées avec leurs caractéristiques dans le tableau I.3.

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

| Méthodes de détection | Contributions Détectées | Modes de Fonctionnement | Caractéristiques (Bande passante, Résolution) |
|-------------------------|---|---------------------------|--|
| Photodéformation | Optique Thermique Thermomécanique | Réflexion | B.p. : qq 10 MHz $10^{-14} \text{ m}/(\text{Hz})^{1/2}$ |
| Interférométrie optique | Optique Thermique Thermomécanique | Réflexion Transmission | B.p. : qq 100 MHz $10^{-15} \text{ m}/(\text{Hz})^{1/2}$ |
| Piézoélectrique | Thermique Thermomécanique | Transmission | B.p. : qq 100 MHz $10^{-17} \text{ m}/(\text{Hz})^{1/2}$ (à la résonance) |
| Radiométrie infrarouge | Optique Thermique | Réflexion Transmission | B.p. : qq MHz $10^{-4} \text{ m}/(\text{Hz})^{1/2}$ |
| Effet mirage | Optique Thermique | Réflexion | B.p. : qq 10 MHz $10^{-7} \text{ m}/(\text{Hz})^{1/2}$ |
| Thermoréflexivité | Optique Thermique | Réflexion | B.p. : qq 100 MHz $10^{-3} \text{ m}/(\text{Hz})^{1/2}$ |

Tableau I.3 : Résumé des possibilités de détection [4]

Dans toutes les méthodes photothermiques, la détection s'effectue à une distance bien supérieure à la longueur d'onde utilisée : on parle de détection en champ lointain. La résolution spatiale est alors limitée par la diffraction. Améliorer cette résolution

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

impose le passage en champ proche : la distance est inférieure à la longueur d'onde. Plusieurs alternatives sont alors possibles pour réduire la taille de la source et celle du capteur.

Par exemple, en remplaçant le faisceau laser focalisé par une pointe chauffée présentant un faible rayon terminal et montée sur un microscope à force atomique présenté sur la figure I-2 :

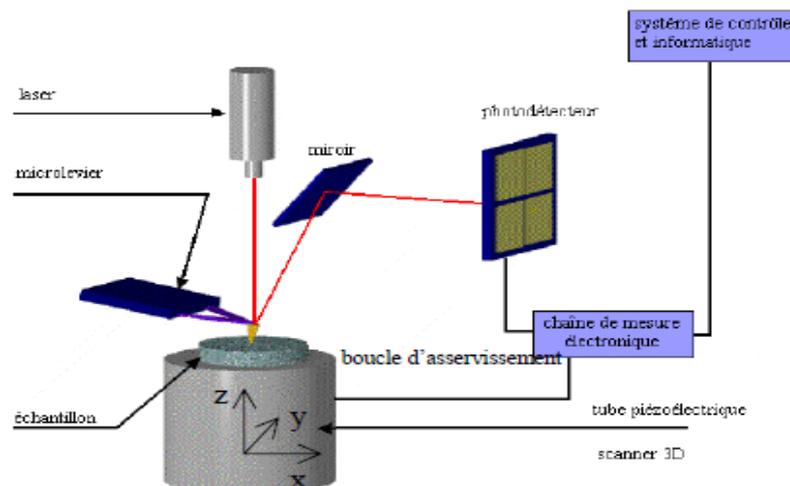


Figure I.2 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique [1]

La réponse de la pointe (dilatation, résistance électrique) est alors analysée. Comme nous allons le voir dans la section qui suit, la technique de microscopie thermique à sonde locale autour de laquelle se sont articulés les développements dans ce travail correspond à cette alternative.

Une sonde locale utilisée en microscopie à champ proche peut par ailleurs détecter les déformations d'origine thermomécanique, ou un microcapteur thermique qui est

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

présenté sur la figure I-3 peut être placé sur une pointe de microscope à force atomique.

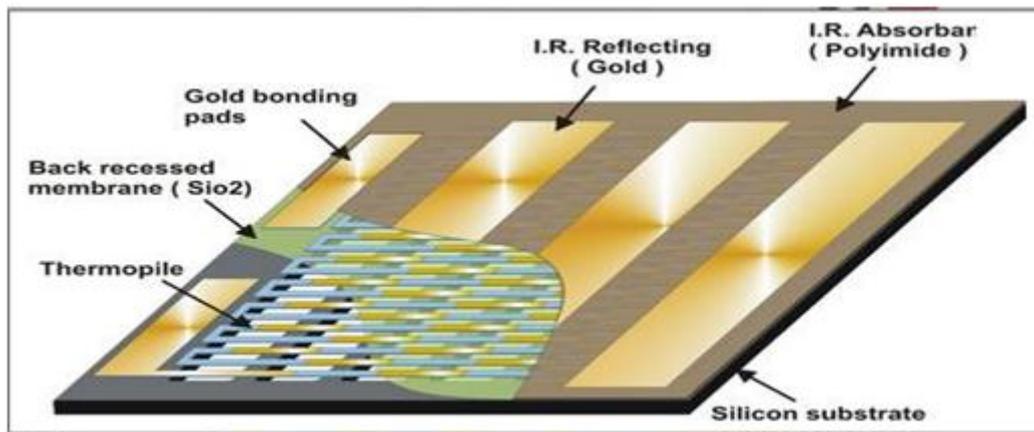


Figure I-3 : Schéma d'un microcapteur thermique[8]

I.3-Différentes techniques de caractérisation : Les microscopes à sonde locale

I.3. 1- Principe de fonctionnement

Dans un microscope en champ proche (voir figure I-4), la sonde détecte une grandeur physique (courant tunnel électronique, force interatomique, intensité de rayonnement, température, courant ionique...) caractéristique de son interaction avec l'échantillon. Cette sonde est placée à une distance d de l'ordre de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. Elle est solidaire d'un dispositif qui guide son déplacement. Grâce à un système de transducteurs piézoélectriques, elle peut être finement déplacée par rapport à l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace : Ox , Oy dans le plan de la surface et Oz normalement à celle-ci. En balayant la sonde parallèlement à la surface de l'échantillon, il est alors possible de détecter les variations de la grandeur physique sondée et d'en dresser ainsi une cartographie. Ceci est à la base de toute microscopie en champ proche. Toutefois, dans ces conditions de fonctionnement, en l'absence de contrôle, la sonde, qui est très proche de l'échantillon, pourrait heurter de façon dommageable la surface étudiée.

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

C'est pour remédier à cet inconvénient que dans un tel microscope un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, le plus souvent dans le but de maintenir constante la grandeur mesurée au cours du balayage et d'éviter un contact direct avec l'échantillon.

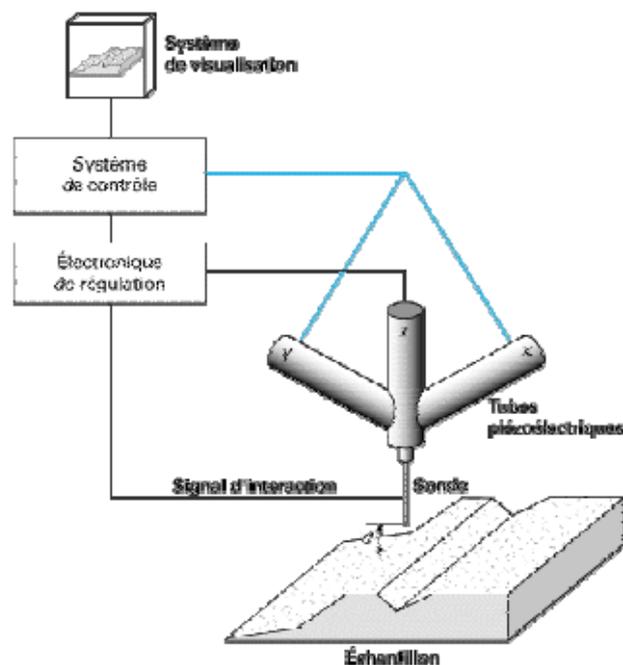


Figure I-4 : Schéma de principe d'un microscope en champ proche [5]

En enregistrant le mouvement $z(x, y)$ de réponse du système d'asservissement au cours d'un balayage, on visualise alors des nappes tridimensionnelles isomesures de la grandeur physique sondée sous forme d'images numérisées. L'emploi de sondes en forme de pointe permet d'obtenir une bonne résolution spatiale : en effet, en raison de la très forte décroissance des interactions en fonction de la distance à l'échantillon, seule l'ultime extrémité de la pointe sonde interagit notablement avec les atomes de la surface.

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

I.3.2- Différents microscopes à sondes locales

À l'heure actuelle, après quelques années de développement, de nombreux laboratoires de recherche et de l'industrie utilisent ces instruments d'observation et d'analyse.

Ces techniques permettent d'étudier les propriétés locales de surfaces (ou d'interfaces) dans des conditions très variées selon les applications : ultravide pour la physico-chimie des surfaces, milieu liquide pour la biologie et l'électrochimie, atmosphère contrôlée pour toute sorte de matériaux et pour la métrologie en ligne de certaines applications du domaine recherche et développement.

Le tableau I.4 synthétise leurs possibilités. Par la mesure locale et le contrôle de grandeurs ou quantités physiques (un courant, une force, une capacité, une intensité de rayonnement...), on peut accéder à diverses propriétés locales caractéristiques d'un échantillon.

| Nom | Grandeur mesurée | Echantillon | Résolution latérale (nm) | Informations |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|--|
| Microscope à effet tunnel | Courant | Conducteur | 0.1 | Caractérisations structurales et électronique Manipulations d'atomes Nanogravure |
| Microscope à force atomique | Force | Tout type | 10 | Topogravure Mesures de forces |
| Microscope à force magnétique | Force magnétique | Magnétique | 10 | Magnétisation locale |
| Microscope tunnel électrochimique | Courant | Electrode en solution | 0.1 | Suivi d'attaque ou de dépôts électrochimiques |
| Microscope capacitif | Capacité | Isolant | 10 | Capacité locale profils de dopants |
| Microscope à | Ondes | Tous types de | | |

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

| | | | | |
|---------------------------------------|--|---------------------------------|-----|---|
| effet tunnel optique | évanescences à la réflexion totale | films minces | 10 | Caractérisation optique locale |
| Microscope optique en champ proche | Champ proche optique | Transparent ou réfléchissant | 10 | Caractérisation optique locale spectroscopie |
| Microscope à électrons balistiques | Courant | Interface métal-semi-conducteur | 1 | Topographie caractéristiques locales de diodes |
| Microscope à force électrostatique | Force électrique | Tout type | 10 | Cartographie de répartition de charges |
| Microscope acoustique en champ proche | Tension et fréquence d'oscillation | | 100 | Cartographie d'impédance acoustique |
| Microscope thermique à sonde locale | Tension d'un couple thermoélectrique ou résistance électrique d'une pointe résistive | Tout type | 100 | Cartographie de température ou de propriété thermophysique de surface |

Tableau I.4 : Caractéristiques des différents microscopes à sonde locale [7]

Selon la sonde utilisée, nous pouvons mesurer des propriétés locales diverses, ainsi que leurs variations pour en dresser des cartographies. La dernière colonne du tableau indique les utilisations les plus fréquentes de ces techniques et le type d'informations accessibles qui leur correspondent. Les résolutions latérales typiques mentionnées dans l'avant-dernière colonne illustrent les performances obtenues en régime de champ proche. Remarquons que certains de ces microscopes permettent aussi de modifier de façon contrôlée la surface de l'échantillon en particulier en manipulant les atomes de surface ou en créant une réaction chimique locale sous la pointe. Ceci permet la fabrication de structures de taille nanométrique, ou la gravure de motifs. On a donc à

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

la fois des instruments de caractérisation des surfaces de matériaux et des outils de gravure à l'échelle nanométrique.

I.3.3- Intérêt de la microscopie thermique à sonde locale

Les microscopes thermiques à sonde locale (à champ proche) peuvent dépasser la limite physique de la diffraction optique et gagner plusieurs ordres de grandeurs car l'interaction n'est pas de la même nature. Ils utilisent en effet l'interaction à faible portée entre l'objet à examiner et une très petite pointe. Leur résolution est déterminée par la dimension de la zone d'interaction pointe-surface, elle-même dépendante de la taille de la pointe.

Cette microscopie thermique s'est développée dès 1986 (*Williams et Wickramasinghe* [6]), suite à l'invention des premières microscopies à sonde locale. Elle utilise les principes de fonctionnement des microscopes à sonde locale à effet tunnel (STM: Scanning Tunneling Microscope [5]) ou à force atomique (AFM: Atomic Force Microscope [6]) pour bénéficier de leurs performances relatives à l'imagerie des propriétés des surfaces. Toutefois, comme le vecteur de l'information est non plus le courant tunnel ou la force mais une température ou un flux de chaleur, elle permet l'analyse thermique de matériaux.

I.4-Conclusion Chapitre I

Ce chapitre a permis de décrire dans la première partie la notion de conductivité thermique aux échelles micrométriques et submicrométriques. La deuxième partie montre la caractérisation de films minces ainsi un tableau qui résume les différents possibilités de la détection des méthodes photothermiques, et pour la troisième partie nous présentons les microscopes à sonde locale et son intérêt qu'on va étudier plus en détail dans le chapitre suivant.

I.5-Bibliographies du chapitre I

[1]: G. Binning, H. Rohrer, C.H. Gerber, E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap", *Appl. Phys. Let.* 40-2, 178-180 (1982)

[2]: G. Binning, C.F. Quate, C.H. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys.Rev. Let.* 56-9, 930-933 (1986)

Chapitre I : Conductivité thermique des films minces

[3]: C. Cochran, "The dynamics of atoms in crystals", Publié par Edward Arnold, 72-79 (1973)

[4] : J.J. Greffet, "Electrons et Phonons", Première Ecole d'Hiver Micro et Nanothermique, Aussois, (2004)

[5]: P.G. Klemens, "Phonon scattering by lattice defects", International conference on phonon scattering in solids, Paris, 3-6 juillet (1972)

[6] : M.H.B. Stiddard, "The element langage of solid state physics", Academic Press, 117-119 (1975)

[7] : Editions T.I. Sciences et Techniques, consultable sur http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/microscopie_a_sonde_locale/P895

[8] : P.L. Vuillermoz, "Influence des interactions phonons-défauts ponctuels sur al conductivité thermique de l'arsénure de gallium", Thèse de doctorat (1973)

[9]: C.C. Williams, K. Wickramasinghe, "Scanning Thermal Profiler", Appl. Phys. Let 49-23, 1587-1589 (1986)

[10]: Zimman, " Lattice Conduction: Chapter 8 ", In Electrons and Phonons, London: Oxford University Press, (1960)

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

II.1-Introduction

Le chapitre II de ce mémoire est dédié à la description de microscope thermique à sonde locale (SThM) ainsi qu'aux différents développements de la microscopie thermique à sonde locale que nous avons effectués. On donne le modèle de prédiction de la mesure que nous avons développé : modèle de Lefèvre. La section suivante présente la validation expérimentale de la description du couplage thermique. Sont notamment discutées dans cette section les mesures effectuées avec le SThM sous vide ainsi qu'une analyse de la sensibilité du SThM aux différents paramètres intervenant dans la mesure

II.2- Les microscopes thermiques à sonde locale

II.2.1- Bref historique

Dans la configuration originelle du SThM (voir *figure II-1*), le *Scanning Thermal Profiler* de *Williams et Wickramasinghe* [26], la pointe métallique conventionnelle du STM est remplacée par une sonde thermocouple. Cette sonde est constituée d'un filament de tungstène recouvert par une couche d'isolant sauf en son extrémité puis par une couche de nickel. La dimension de la jonction thermocouple approche 100 nm. Contrairement au STM classique, l'asservissement du déplacement vertical de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon maintient constante la température de la jonction (et non plus le courant tunnel). Ce mode de fonctionnement permet l'imagerie de la topographie de matériaux isolants avec une résolution annoncée à 100 nm sans que la pointe soit très proche de la surface ; ce qui est un avantage par rapport au STM classique qui ne permet d'étudier que les matériaux conducteurs.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

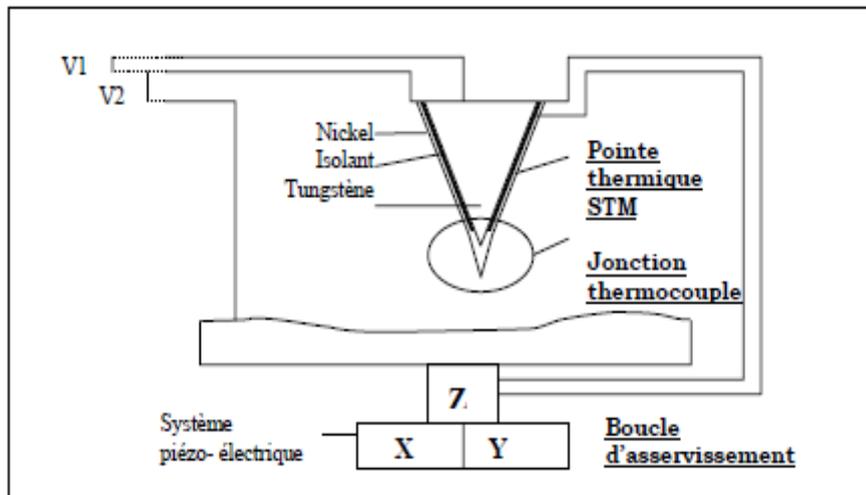


Figure II-1 : Configuration originelle du SThM avec une pointe thermocouple.

L'asservissement du déplacement vertical de la pointe est dirigé de façon à maintenir constante la température de la jonction. Les déplacements de la pointe sont contrôlés par le système piézo-électrique [26]

En 1988, Williams et al. [28] parviennent à réaliser simultanément de l'imagerie de topographie et de l'imagerie photothermique en champ proche avec une résolution inférieure à 100 nm. Cependant l'échauffement de l'échantillon entraîne une dilatation de l'échantillon ; ce qui ne permet pas de caractériser thermiquement les matériaux.

En 1989, Weaver et al. [25] modifient le STM pour réaliser le Tunneling Thermometer. Le thermocouple est alors remplacé par le couple pointe-échantillon métallique. La résolution annoncée en température de cette technique est à 0.01K.

En 1996, Oesterschulze et al. [22] améliorent la méthode développée en 1988 par Williams en irradiant non plus l'échantillon mais la pointe avec un faisceau laser modulé. Cette méthode a été testée sur un substrat de silicium recouvert d'une grille en chrome et sur un film de diamant. La résolution latérale annoncée est de 30 nm mais les analyses restent essentiellement qualitatives.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Nonnenmacher et al. [21] sont les premiers en 1991 à investir l'AFM dans un montage expérimental de microscopie thermique. Ils utilisent l'AFM pour mesurer le potentiel de contact entre une pointe AFM recouverte d'un film de platine et un échantillon de Si/SiO₂ recouvert d'une couche de tungstène. La technique est basée sur la dépendance en température du potentiel de contact entre deux métaux et est utilisée comme méthode d'imagerie des variations de la conductivité thermique. Cette technique est limitée à l'étude de matériaux conducteurs.

II.2.2- Quelques pointes thermiques actuelles

Actuellement deux types de pointes thermiques sont principalement utilisés. Leurs principes reposent sur ceux de capteurs de température de métrologie thermique par contact.

* Les pointes thermocouples :

Pour ce type de capteur, une jonction thermocouple est placée sur une pointe de microscope à force atomique, comme représenté dans la *figure II-2*.

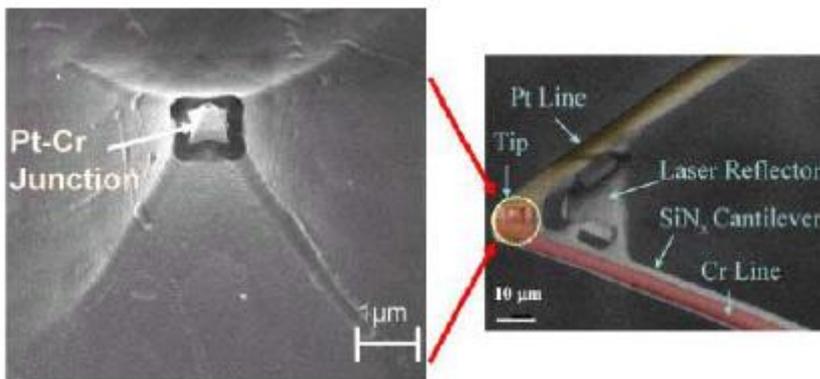


Figure II-2 : Nanothermocouple de microscopie thermique à sonde locale [19]

Durant le balayage de la surface d'un échantillon par la pointe, le contrôle des variations du signal thermoélectrique permet de détecter le champ de température ou l'image thermique de l'échantillon lorsque le thermocouple est maintenu à une température de référence.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

* Les pointes thermorésistives :

La température de l'élément thermorésistif est, dans ce cas, contrôlée en mesurant sa résistance électrique. Un avantage de cette sonde résistive est qu'elle peut intrinsèquement être apportée à des températures élevées par effet Joule ; ce qui facilite la création d'une différence de température entre l'échantillon et la sonde.

➤ On trouve deux types de pointes thermiques basées sur l'effet thermorésistif :

1. La microsonde filiforme développée par *Dinwiddie et al.* [12] (figure II-3.a ci-dessous): L'élément résistif de la sonde est un filament de platine de 5 μm de diamètre et 200 μm de longueur. La meilleure résolution latérale obtenue est inférieure à la centaine de nanomètres.

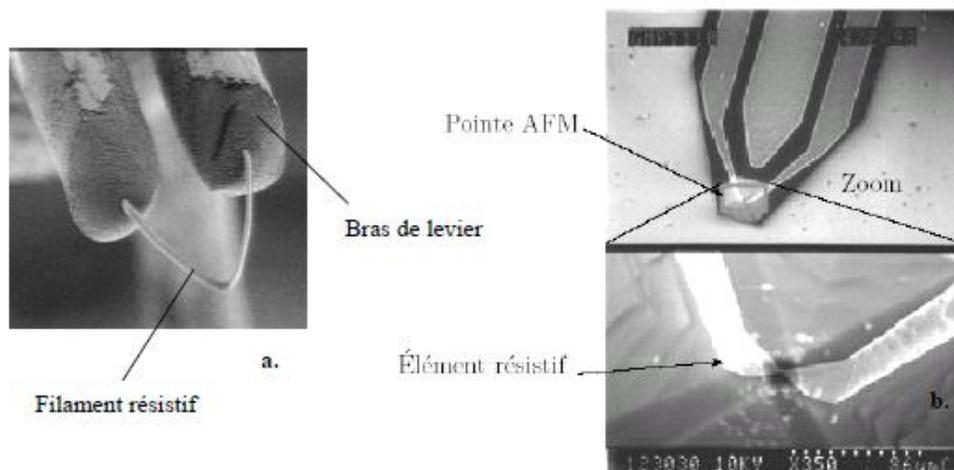


Figure II-3: Micropointe thermorésistive filiforme développée par Dinwiddie et al. [12] (a.) et nano-resistor proposé par Weaver et al.[20](b.)

2. Les sondes résultant du dépôt d'un petit élément thermorésistif par évaporation chimique sur l'extrémité d'une pointe AFM usuelle (voir figure II-3.b). La résolution latérale de ce type de pointe est annoncée à 100 nm.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

II.3-Le dispositif expérimental

II.3.1- Introduction

Cette étude concerne la description et l'étude du dispositif expérimental utilisé en microscopie thermique à sonde locale dans son mode de fonctionnement à courant alternatif.

II.3.2- Le microscope thermique à sonde locale

La microscopie thermique à sonde locale dérivant de l'AFM présente deux avantages importants comparativement à celle basée sur le STM :

- les échantillons conducteurs et/ou isolants peuvent être simultanément analysés thermiquement et topographiquement, l'asservissement topographique basé sur les forces interatomiques n'interfère pas avec les techniques de détection associées à l'analyse thermique.
- La réalisation pratique du microscope thermique consiste simplement dans le remplacement de la micro-sonde par une sonde de type thermique.

II.3.2.1- La sonde thermo-résistive

La sonde thermique est l'élément clé de la microscopie thermique à sonde locale. Elle conditionne à elle seule l'ensemble des performances de l'instrument. La résolution des mesures topographiques dépend de la forme et donc du rayon de courbure de la pointe. Tandis que la résolution thermique dépend des dimensions de l'élément actif mais également de ses propriétés thermiques [12].

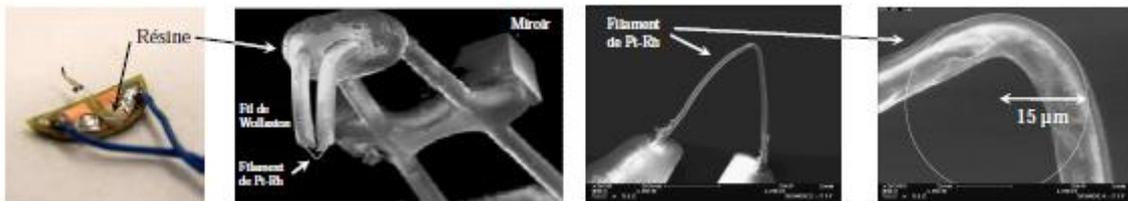


Figure II-4: Images de la sonde thermorésistive utilisée présentant le support en forme de demi-lune, le bras de levier en Wollaston et le filament de platine-rhodium.[12]

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

II.3.2.2- L'unité de contrôle thermique

La capacité de l'unité de contrôle électronique de l'AFM à acquérir des signaux extérieurs de manière synchronisée avec l'acquisition des données topographiques. Ces signaux peuvent être de nature quelconque. La principale restriction est qu'ils ne dépassent pas une tension de 10 Volts. L'Unité de Contrôle Thermique (TCU) permet la génération de signaux contenant l'information recherchée. Disposée entre l'unité de contrôle électronique et la sonde thermique, son emploi est double. D'une part, elle permet l'alimentation électrique de la sonde et d'autre part elle fournit divers modes de fonctionnement. Pour ce faire cette unité dispose de deux circuits électroniques distincts. Le premier mode dit à contraste de température est un mode passif dans lequel la sonde se comporte comme un simple thermomètre. Il rend alors possible la cartographie du champ de température d'un matériau donné. L'une des applications possibles réside dans la détection de points chauds au sein des processeurs et autres composants électroniques [13] [11]. Le deuxième mode de fonctionnement est dit à contraste de conductivité thermique.

Il s'agit d'un mode actif également appelé mode à température constante. Dans cette configuration la sonde est utilisée à la fois comme source de chaleur et comme détecteur. Deux variantes de ce mode de fonctionnement existent, elles seront détaillées dans le paragraphe suivant.

II.3.2.3- Le mode contraste de conductivité thermique

Dans le mode contraste de conductivité thermique, la température de la sonde thermorésistive est contrôlée *via* l'emploi d'une boucle de rétroaction. Le dispositif électronique, permettant ce mode de fonctionnement, est traditionnellement employé à fil chaud [13]. Cette régulation en température se décline en deux variantes. La première, dite mode continu, agit sur l'alimentation électrique de la sonde pour maintenir la température constante. La seconde, dite mode alternatif, est variable dans le temps et fait appel à un module électronique supplémentaire.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

II.4-Développement de la microscopie thermique à sonde locale

II.4.1- Signal modèle développé pour l'analyse de films minces

Le modèle que nous proposons est une extension de celui développé par *Lefèvre et al.* [16] pour établir une courbe d'étalonnage du SThM dans le régime continu (DC) du mode "contraste de conductivité thermique". La description de la dissipation de la chaleur dans la pointe, donnée dans la partie qui suit, est similaire à celle employée par ces auteurs. Celle de l'échantillon est quant à elle différente puisqu'il s'agit ici de considérer la présence d'un film mince en surface d'un substrat. Une nouvelle description de l'interaction pointe - échantillon est également donnée.

II.4.1.1- Signal modèle proposé par *Lefèvre*

Comme proposé par *Gomès et al.* [15], la pointe thermique est décrite par deux ailettes thermiques. L'étude des symétries de l'ensemble sonde-échantillon en contact permet en effet de simplifier le problème thermique. Il existe un plan vertical Π divisant ce système en deux (*figure II-5*). Par ailleurs, la courbure du fil au contact est négligée. La section des deux ailettes alors considérées est supposée constante et isotherme (le nombre de Biot pour ces ailettes étant très inférieur à l'unité [14]) :

$$B_i = \frac{2hr}{\lambda} \quad \text{II-1}$$

Où h représente le coefficient d'échange convectif, r est le rayon du filament et λ est la conductivité thermique

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

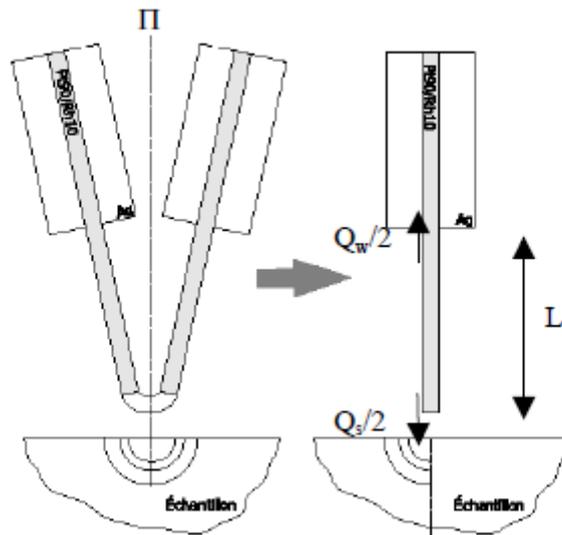


Figure II-5 : Passage du dispositif réel à la schématisation des ailettes[15]

On notera Q_s , le flux transmis à l'échantillon, Q_w , le flux transmis au fil de Wollaston et L la demie-longueur de la pointe (ou longueur des ailettes). L'équation de conduction de la chaleur de la pointe, considérant la perte de chaleur par convection et la dépendance en température de la résistance électrique de la pointe, s'écrit :

$$k_{Pt} \frac{\partial^2 \theta_p(z)}{\partial z^2} - \frac{h_p(\theta_p) p \theta_p(z)}{S} + \frac{\rho I^2}{S^2} [1 + \alpha \theta_p(z)] = 0 \quad \text{II-2}$$

avec k_{Pt} , la conductivité thermique du platine rhodié, $\theta_p = T_p - T_a$, la température axiale (T_a est la température ambiante), h_p , le coefficient de convection, p , le périmètre de la sonde, z , le paramètre spatial, S , la section du filament, ρ , la résistivité électrique du platine rhodié, α le coefficient en température et I , le courant électrique qui traverse le filament. Il est montré que les pertes par convection et les variations de la température de la pointe liées aux variations du courant d'asservissement de la résistance électrique de la pointe peuvent être négligées [18].

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Les profils de température de la sonde obtenus par méthodes numériques en considérant ou non ces effets pour une pointe hors contact et en contact avec différents échantillons sont négligeables.

L'expression utilisée par *Lefèvre et al.* Dans le cas d'un échantillon massif homogène, de conductivité thermique k_s :

$$Q_s = F_{bulk} \theta_0 \quad \text{II-3-a} \quad \text{Avec} \quad F_{bulk} = 2\pi k_s b \quad \text{II-3-b}$$

Où F_{bulk} est la réponse de l'échantillon, $\theta_0 = \theta_{surface}$ et b est le rayon de la source excitatrice de l'échantillon supposée de forme hémisphérique.

La relation simple liant la mesure (on considérera le rapport $\frac{\Delta P}{P} = \frac{V_{pec}^2 - V_{phc}^2}{V_{pec}^2}$ dans

lequel V_{pec} et V_{phc} sont les tensions mesurées aux bornes du fil thermorésistif en et hors contact respectivement) à la conductivité thermique k_s est :

$$\left(\frac{\Delta P}{P}\right)_{Lef} = \frac{3}{4} \frac{GF_{bulk}}{2G_{Pt}G + (G + 2G_{Pt})F_{bulk}} \quad \text{II - 4}$$

II.4.1.2- Réponse d'un échantillon monocouche

Bien que le signal-modèle qui vient d'être rappelé ne soit pas applicable au cas d'une pointe chauffée en régime modulé, la réponse d'un échantillon monocouche a dans un premier temps été recherchée pour une source de pulsation notée ω en perspective de mesures dans ce régime. Le régime continu de la mesure utilisé pour ce travail correspondra à une pulsation nulle. La description de l'échantillon que nous avons considérée est représentée sur la figure II-6

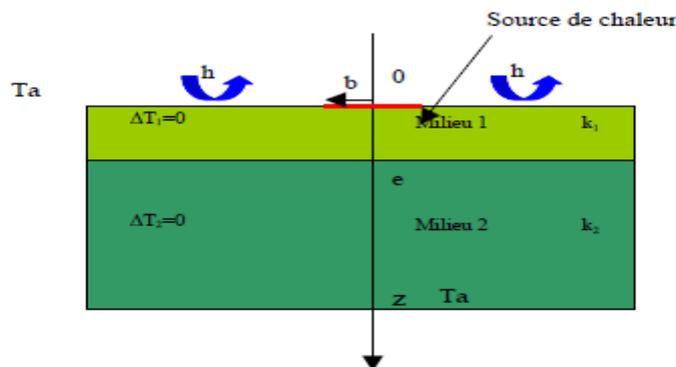


Figure II-6 : Représentation de l'échantillon monocouche[17]

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Un film mince d'épaisseur e (milieu 1) est localisé à la surface d'un substrat solide homogène semi-infini s'étendant de $z = e$ à $z = \infty$ (milieu 2). Le milieu 1 est également supposé homogène. Les caractéristiques thermiques de l'échantillon sont définies par :

- k_1 et k_2 , les conductivités thermiques du milieu 1 et du milieu 2,
- D_1 et D_2 , les diffusivités thermiques du milieu 1 et du milieu 2 respectivement.

II.4.1.3- Conductance thermique de l'interaction pointe - échantillon

Nous nous sommes assurés de travailler avec une température de pointe > 100 °C pour éviter la présence d'un ménisque d'eau en surface des échantillons. Dans ces conditions, le couplage thermique pointe-échantillon peut être décrit par une conductance thermique G donnée par :

$$G = G_g + G_{sol-sol} \quad \text{II} - 5$$

Où G_g et $G_{sol-sol}$ sont respectivement la conductance thermique du couplage « pointe-échantillon » à travers le gaz environnant et celle à travers le contact solide – solide. Par ailleurs, les résolutions latérales micrométriques reportées de la pointe thermique utilisée indiquent que l'interaction thermique s'effectue principalement sur une aire de rayon de 1 à 2 micromètres [19] [23]. La contribution de la conduction thermique à travers l'air en régime balistique explique ces résultats [17]. La conduction thermique balistique à travers l'air a donc seulement été considérée dans notre description du couplage. Une description proposée par *Majumdar et al.* [19] a été utilisée et adaptée à la géométrie de pointe filiforme par *Lefèvre* [17] dans le but d'estimer G_g . L'ordre de grandeur obtenu est de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$. C'est cette valeur que nous avons utilisé comme valeur de G_g^1 .

¹ Cette conductance est en fait le résultat de la somme de celles du couplage par conduction dans l'air en régime diffusif et balistique. Elle concerne toute la surface du filament. Nous l'avons supposée ne s'appliquer qu'à l'extrémité de la pointe.

$G_{sol-sol}$ a été estimée par utilisation de la relation [19] :

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

$$G_{sol-sol} = 2\pi k_{seff} b_c \quad \text{II-6}$$

Où k_{seff} est la conductivité thermique effective donnée par :

$$k_{seff} = \frac{k_{Pt} \cdot k_s}{k_{Pt} + k_s} \quad \text{II-7}$$

À la surface de l'échantillon (dans le cas d'un échantillon monocouche, $k_s = k_l$) et b_c est le rayon de contact solide - solide.

L'équation (II-5) peut donc être écrite de la forme suivante :

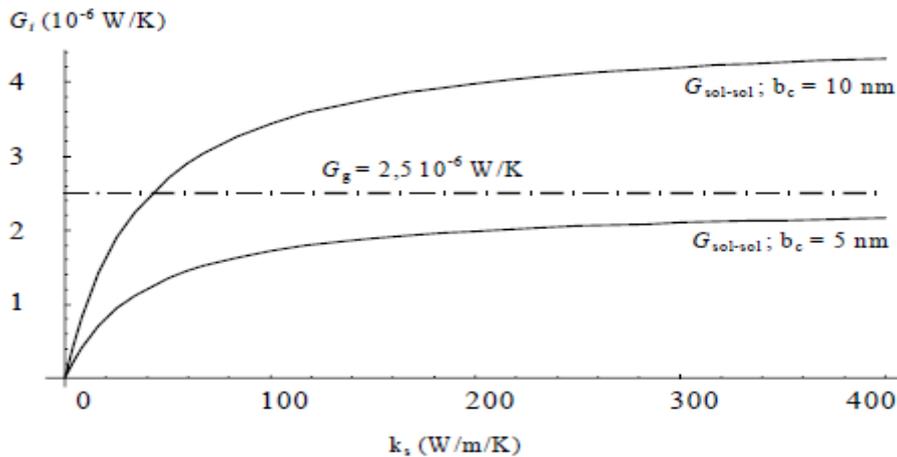
$$G = G_g + 2\pi b_c \frac{k_{Pt} \cdot k_s}{k_{Pt} + k_s} \quad \text{II-8}$$

Les précédents travaux ont utilisé une conductance thermique équivalente constante, $G = G_{eq}$, du couplage thermique pointe – échantillon, estimée à $5 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$, quelle que soit la conductivité thermique de l'échantillon [29]. Notre modèle propose une nouvelle expression de G qui est fonction de k_s . La (figure II-6) donne l'évolution de ce G en fonction de la conductivité thermique k_s pour différents rayons de contact b_c . L'ordre de grandeur de b_c a été estimé à partir du modèle d'Hertz à environ quelques dizaines de nm pour des forces appliquées de quelques μN [15]. Différentes valeurs de b_c allant de 0 à 50 nm ont été testées avec notre description de G . Comme le montre la (figure II-7), l'ordre de grandeur de b_c , en accord avec la valeur habituelle de G_{eq} , est d'environ 10 nm.

Cette valeur est inférieure à celle donnée par le modèle d'Hertz. Nous attribuons ce résultat au fait que la pointe soit rugueuse comme le montre la (figure II-7). On

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

constate sur cette figure que le filament de platine qui constitue l'élément thermorésistif de la pointe est couvert de sillons. Enrobé par de l'argent dans la configuration d'un fil Wollaston, ce filament est obtenu par étirement. Ceci explique, les sillons présents et observables à sa surface après retrait de la gaine d'argent.



FigureII-6: Contributions des conduction solide - solide ($G_{\text{sol-sol}}$) et conduction à travers l'air (G_g) à la conductance thermique du couplage pointe – échantillon en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon[16]

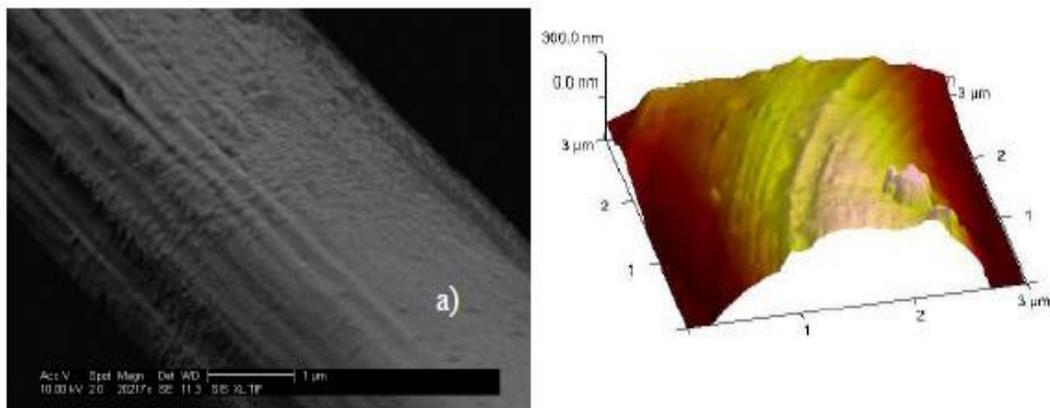
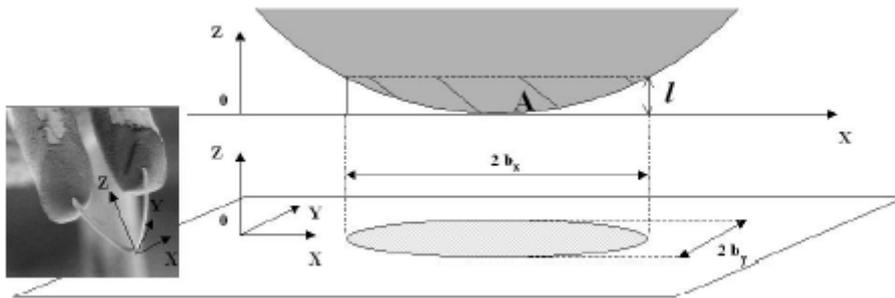


Figure II-7 : a) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) et b) image de topographie de l'apex de la pointe thermique[16]

Pour $b_c = 10 \text{ nm}$, G est d'environ $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$ pour les hautes conductivités thermiques. La contribution de la conduction solide – solide au couplage thermique

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

sonde – échantillon serait donc plus importante que la conduction à travers l'air pour les conductivités thermiques supérieures à $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comme le montre la figure II-6. Dans notre modèle, le couplage est supposé se réaliser sur une aire de couplage en forme de disque. Nous l'avons estimée de l'ordre de 800 nm pour une sonde idéale. Le couplage balistique via l'air agit sur les zones de la pointe distantes de la surface de l'échantillon de moins du libre parcours moyen l des molécules d'air². b_{eq} est pris égal au rayon du disque d'aire équivalente à celle de l'ellipse obtenue par projection orthogonale de A, calotte de l'ellipsoïde de demi-axes, b_x , b_y et l , sur la surface de l'échantillon supposée plane (plan XOY sur la figure II-8). $b_{eq} = (b_x b_y)^{1/2}$.



FigureII-8: Description géométrique utilisée pour décrire l'aire de couplage thermique par conduction à travers l'air environnant[14]

De manière à vérifier la validité de ce modèle, nous avons dans un premier temps réalisés différentes expériences avec des échantillons massifs.

² l est environ égal à 50 nm à pression atmosphérique

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

II.5 Validation expérimentale du modèle - Cas des échantillons massifs

Pour vérifier la validité de la description du couplage que nous utilisons dans notre modèle, nous avons réalisé et analysé des campagnes de mesures effectuées à différents niveaux de pression dans l'enceinte à vide que nous avons développée. Différentes configurations expérimentales sont discutées dans cette section : cas d'une pointe éloignée de tout échantillon, pointe plus ou moins éloignée d'un échantillon massif.

II.5.1. Analyse de mesures à différentes pressions dans l'enceinte à vide

II.5.1.a Résultats de mesure pour une pointe éloignée de tout échantillon

La *figure II-9* reporte les résultats de mesures à différentes pressions de gaz dans l'enceinte à vide pour une pointe éloignée de toute surface.

Nous vérifions bien que le signal thermique, la puissance dissipée dans le filament (voir *figure II-10*) pour le garder à température moyenne constante, croît lorsque la pression dans l'enceinte augmente.

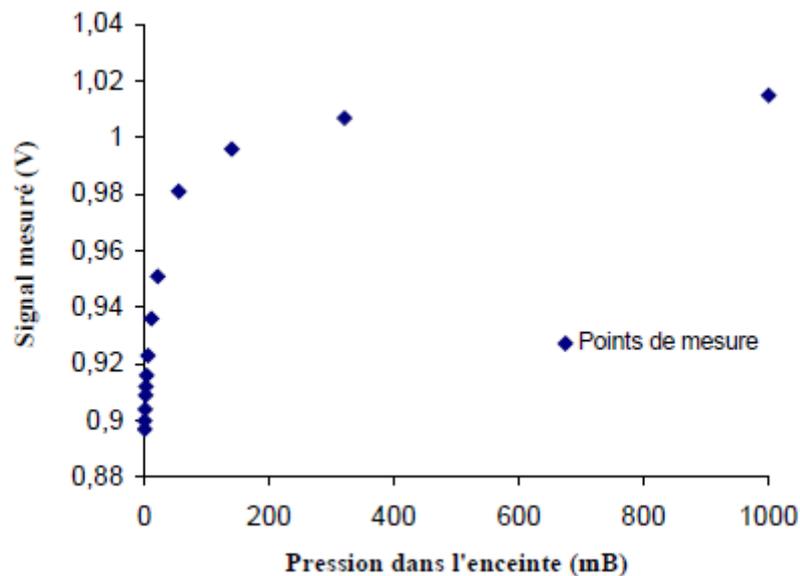


Figure II-9 : Variation de la mesure pour une pointe éloignée de toute surface en fonction de la pression dans l'enceinte. $V_{out} = f(\text{pression})$ [18]

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

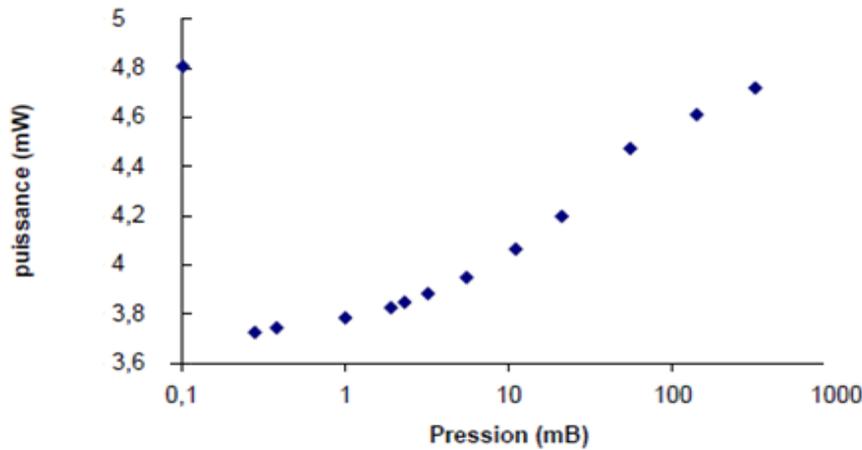


Figure II-10 : Variation de la puissance dissipée dans une pointe, éloignée de toute surface, en fonction de la pression dans l'enceinte. $P_{phc} = f(\text{pression})$ [18]

Les pertes par convection naturelle au niveau du capteur croissent en effet tandis que la pression augmente dans l'enceinte. Nous les avons estimées pour différentes pressions de gaz de la manière qui suit.

Dans notre cas le filament est incliné environ d'un angle α égal à 60° par rapport à l'horizontale. L'expression du nombre de *Nusselt*³ est donnée par [14] :

$$(N_u)_{Df} = 0.381((G_r)_{D.f} P_r)^{0.058} \quad \text{II-9}$$

Où Pr est le nombre de *Prandtl* et Gr , le nombre de *Grashof* est donné par la relation :

$$G_r = \frac{g\beta(T_{ps} - T_a)D^3}{\nu^2} \quad \text{II - 10}$$

Dans cette relation, $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$, β est le coefficient d'expansion thermique du gaz égal à $1/T_a$ pour les gaz parfaits, T_{ps} représente la température moyenne de la pointe, T_a est la température du milieu environnant, D_{pt} , le diamètre du filament, et ν , la viscosité cinématique du gaz en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

v est égale à $\mu/\rho g$ où ρg est la densité volumique du gaz et μ la viscosité dynamique du gaz.

³ Cette relation n'est valable que pour les $10^{-10} < ((Gr)D, f \cdot Pr) < 10^3$

Le coefficient h d'échange surfacique par convection naturelle pour une pointe à 300K est donné par la relation :

$$h = \frac{k_g(N_u)_{D,f}}{D} \quad \text{II - 11}$$

où k_g est la conductivité thermique du gaz. $k_g = 0,0263 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs de h ont été calculées en utilisant les données reportées dans le (tableau 3)et les formules (II-10) à (II-11) pour la gamme de pressions : $10 \text{ mBar} < P_n < 1 \text{ Bar}$.

| $P_n(\text{mbars})$ | $T(\text{K})$ | $P_g(\text{kg/m}^3)$ | $\mu (\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1})$ | $V (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ | P_r |
|---------------------|---------------|----------------------|--|--------------------------------|-------|
| 1000 | 300 | 1.161035644 | 1.85E-05 | 1.59341E-05 | 0.707 |
| | 400 | 0.871080139 | 2.30E-05 | 0.000026404 | 0.694 |
| 100 | 300 | 0.1161103564 | 1.85-0E5 | 0.000159341 | 0.707 |
| | 400 | 0.087108014 | 2.30E-05 | 0.00026404 | 0.694 |
| 10 | 300 | 0.011545611 | 1.85E-05 | 0.001602341 | 0.707 |
| | 400 | 0.00873515 | 2.30E-05 | 0.00263304 | 0.694 |
| 1 | 300 | 0.001154561 | 1.85E-05 | 0.016023405 | 0.707 |
| | 400 | 0.000873515 | 2.30E-05 | 0.0263304 | 0.694 |
| 0.1 | 300 | 0.000115456 | 1.85E-05 | 0.16023405 | 0.707 |

Tableau II-1: Caractéristiques physiques de l'air à différentes pressions [31]

Nous obtenons : $500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} < h < 1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (cf. figureII-11)

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Ces coefficients nous ont alors permis d'évaluer le flux de chaleur Q_{conv} perdu par la sonde par application de la formule classique :

$$Q_{conv} = h A(T_{op} - T_a) \quad II - 12$$

Où $A = \pi r^2 L$ est la surface du filament.

La (figure II-11) donne la variation du flux théorique Q_{conv} perdu par convection par le filament supposé isotherme en fonction de la pression P_n . A l'aide des valeurs P de la puissance électrique dissipée dans la pointe reportées dans la (figure II-10), il nous a été possible d'estimer cette contribution aux pertes totales d'une pointe donnée.

Nous estimons la contribution des pertes par convection à 6% du flux perdu par la pointe à pression atmosphérique et inférieure à 4 % à 10 mBar.

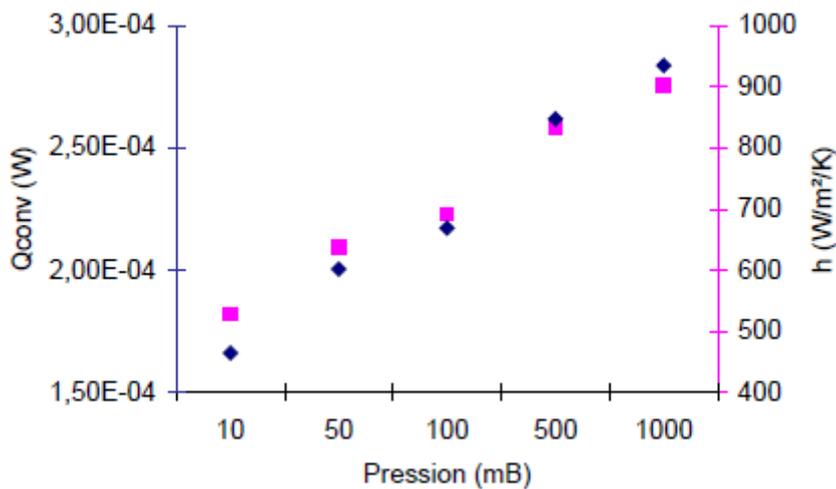


Figure II-11: Variation théorique du coefficient de convection naturelle le long de la pointe, h , et de la puissance perdue par convection naturelle Q_{conv} par le filament supposé isotherme en fonction de la pression dans l'enceinte[31]

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

II.5.1.b Evolution de la mesure en fonction de la distance pointe-échantillon

La (figure II-12) reporte nos résultats de mesures, en terme de $\Delta P/P$, en fonction de l'éloignement entre une pointe et la surface d'un échantillon de silicium monocristallin pour différentes pressions de gaz dans l'enceinte.

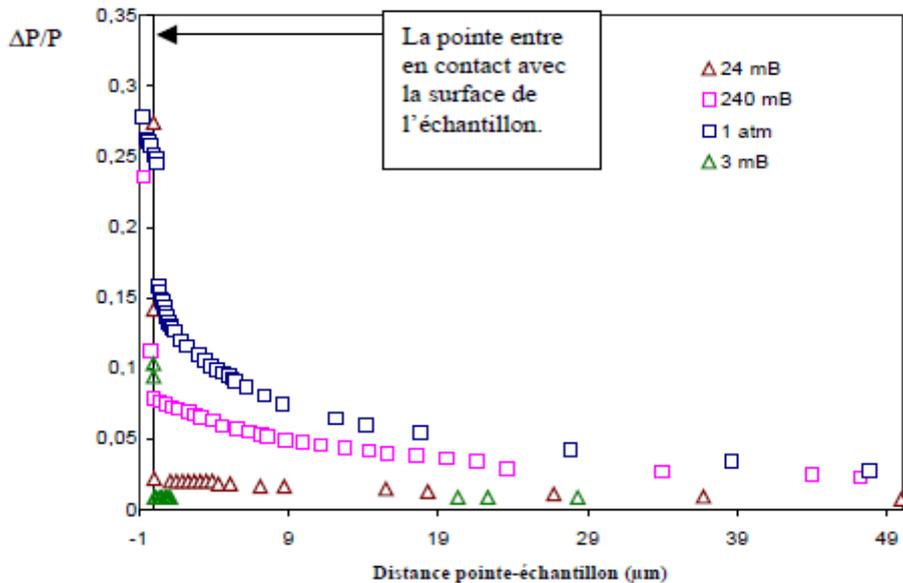


Figure II-12: Evolution du rapport $\Delta P/P$ pour différentes pressions de gaz dans l'enceinte en fonction de la distance entre une pointe et de la surface d'un échantillon de silicium monocristallin.[31]

On constate sur cette figure que l'augmentation des pertes de la pointe lors de l'approche de la pointe vers la surface est d'autant plus faible que la pression diminue. A une pression de 3mB, cette augmentation n'est plus détectée. La contribution de la conduction thermique via les molécules d'air peut donc être négligée dans l'interaction pointe-surface :

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_{\text{sol-sol}} \quad \text{et} \quad \mathbf{b}_{\text{eq}} = \mathbf{b}_c$$

Pour chacune des pressions, un saut élevé du signal est observable lorsque la pointe entre en contact avec l'échantillon. Ce saut observable à la pression de 3 mB met clairement en évidence la contribution de la conduction solide-solide au couplage pointe-échantillon.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Nous aurions souhaité réitérer ces expériences avec différents types de matériaux pour vérifier expérimentalement l'expression de $G_{sol-sol}$ donnée par l'expression (II-6).

II.5.2. Etude des sensibilités de la mesure avec le SThM

II.2.a. Sensibilités normalisées à ks , Gg , b et bc (cas des matériaux massifs)

L'étude de sensibilité de la mesure par rapport aux paramètres ks , Gg , b et b_c , qui interviennent dans notre description du couplage pointe – échantillon, a été effectuée en utilisant notre modèle dans le cas d'une pointe idéale ; c'est à dire de longueur $2L = 200 \mu m$ et de diamètre $D = 5 \mu m$. Dans ces conditions, la conductance de la pointe est $G_{Pt} = 7,38.10^{-6} W.K^{-1}$. En accord avec notre description du couplage thermique pointe – échantillon, les valeurs de $G_{g0} = 2,5.10^{-6} W.K^{-1}$, $b_0 = b_{eq} = 0,8 \mu m$ et $b_{c0} = 10 nm$ ont été utilisées comme valeurs de référence de Gg , b et bc respectivement.

Les expressions des sensibilités normalisées aux paramètres ks , Gg , b et bc (paramètres notés pi) ont été calculées avec l'équation générale (II-13) à partir des dérivées de $(\Delta P/P)_{bulk}$, donné par la combinaison des relations (II-4) et (II-8). pi désigne les paramètres de références G_{g0} , b_0 et b_{c0} dans cette relation.

$$S_{P_i} = \left(\frac{P_i}{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)_{bulk}} \cdot d \left(\frac{\Delta P}{P} \right)_{bulk} / dP_i \right)_{P_i=P_0} \quad \text{II-13}$$

Les courbes de sensibilités normalisées en fonction de la conductivité thermique ks sont données sur la *figureII-13*.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

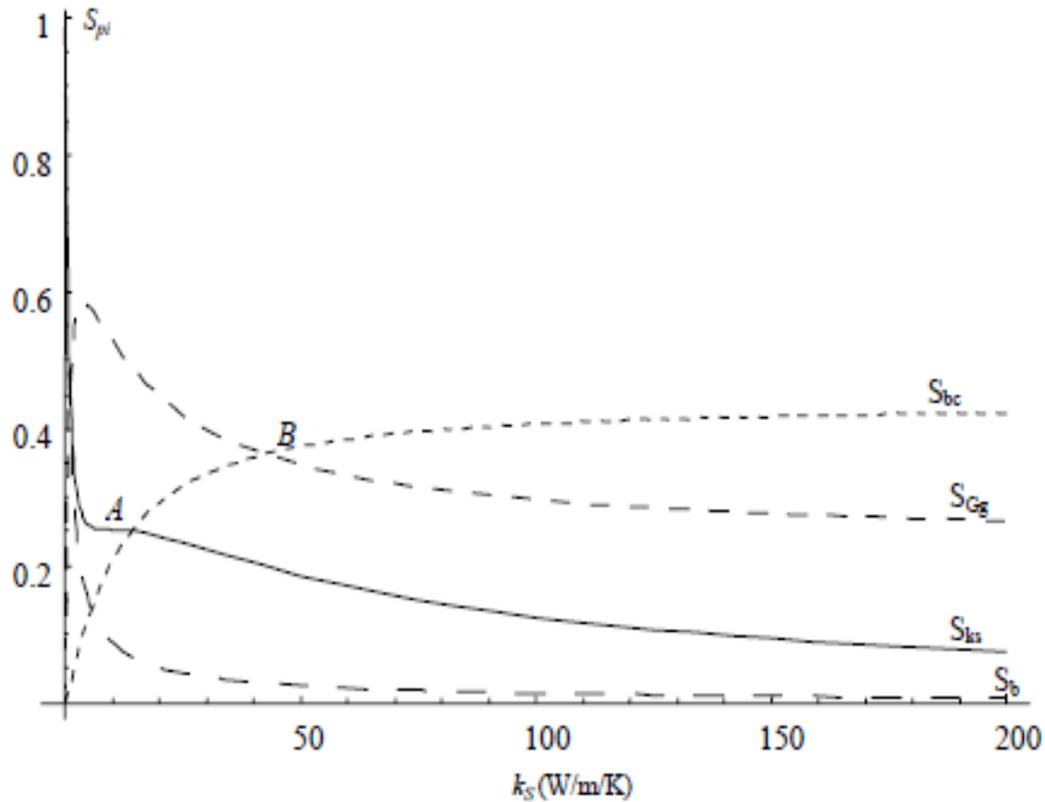


Figure II-13 : Courbes de sensibilités normalisées de la mesure SThM calculées à partir de l'équation (II-13) autour des paramètres de référence $Gg0 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$, $b0 = 0,8 \mu\text{m}$ et $bc0 = 10 \text{ nm}$ [31]

Cette figure montre clairement que la mesure SThM est plus sensible aux variations des paramètres définissant le couplage thermique pointe – échantillon (Gg et bc) qu'à la conductivité thermique propre des échantillons sur toute la gamme de conductivités thermiques.

La courbe S_{ks} montre que la sensibilité du SThM à la conductivité thermique des échantillons est significative seulement pour k_s inférieure à quelques dizaines de $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour les très basses conductivités thermiques, la sensibilité normalisée à k_s tend vers 1. Nous pouvons remarquer que S_{ks} décroît jusqu'à un point noté A sur la (figure II-13) aux alentours de $k_s = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les simulations présentées.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Au niveau de ce point, la conductance solide– solide n'est plus négligeable ce qui explique que Sks ne varie plus à partir de ce point lorsque ks augmente. Après $ks = 15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Sks décroît à nouveau. Pour les hautes conductivités thermiques, la conductance au bout de la pointe (conductance de l'échange thermique G et conductance de l'échantillon) devient égale à la conductance de l'échange thermique G ce qui explique la faible sensibilité de la méthode à ks . Pour les faibles conductivités thermiques, la sensibilité normalisée au rayon de contact thermique b est également très élevée. Il apparaît donc indispensable d'étudier des échantillons plans avec un état de surface "poli miroir" si l'on veut pouvoir estimer la conductivité thermique de matériaux isolants. De plus, les mesures sont très sensibles aux variations de la conductance de l'échange thermique $G_{sol-sol}$ pour les matériaux de hautes conductivités thermiques comme le montre l'évolution de la courbe Sbc sur la (*figureII-13*). Pour les échantillons rugueux, nous pouvons donc nous attendre à une importante distribution des mesures expérimentales. En effet, comme il a déjà été mentionné sur(la *figure II-6*)et comme il est montré à partir de l'intersection des courbes Sb_c et SG_g (point B sur la *figureII-13*), la contribution de la conduction solide – solide apparaît être le mécanisme de transfert de chaleur prédominant dans le couplage thermique pointe – échantillon pour des conductivités thermiques supérieures à $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La sensibilité du SThM à la variation de la conductance thermique relative au couplage thermique à travers l'air croît avec ks jusqu'à ce que la conduction solide – solide intervienne (au niveau du point A sur la *figureII-13*) puis décroît. Les résultats de cette analyse peuvent être utilisés pour proposer une nouvelle méthode d'étalonnage du SThM pour les mesures de conductivité thermiques.

II.5.2.b. Etalonnage de la méthode

Dans le but de valider notre modèle, des mesures ont été réalisées sur des échantillons massifs de conductivités thermiques connues (cf *tableau4*) afin d'obtenir des courbes d'étalonnage expérimentales $(\Delta P/P)_{bulk} = f(ks)$.

Les matériaux choisis pour l'étalonnage ont pour la plupart été achetés chez Neyco [30] qui certifie leur pureté à 99,95 % et leur état de surface poli miroir. Dans ce

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

travail, nous nous sommes attachés à analyser l'état de surface de ces échantillons par AFM. Le (tableau 4) reporte les valeurs de rugosités mesurées pour chaque échantillon étalon ainsi que R_{max} dont la valeur correspond à la plus grande différence de hauteur entre deux détails de topographie pour la zone balayée

| Echantillons standards | K_s ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Rugosité R_a^{21} (nm) | R_{max} (nm) |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| SiO ₂ | 1.2 | 3.25 | 54.2 |
| ZnS | 1.73 | 6.27 | 54.1 |
| ZnO | 2.5 | 2.19 | 16.7 |
| CdSe | 3.49 | 0.86 | 13.5 |
| CdTe | 6.28 | 3.7 | 44.9 |
| ZnTe | 12.39 | 5.08 | 51.2 |
| CdS | 15.9 | 1.71 | 19 |
| V | 31 | 2.35 | 20.3 |
| Acier 40 | 40 | 1.49 | 14.7 |
| Ge | 58.6 | 0.604 | 11.6 |
| Dural | 147 | 1.29 | 15.5 |
| Si | 147 | 0.0972 | 8.15 |

Tableau II-2: Conductivités thermiques des échantillons d'étalonnage [29] [30]

Les matériaux étalons couvrent une large gamme de conductivités thermiques s'étendant de 1,2 à 147 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Le maximum de matériaux a été pris pour des conductivités allant de 0 à 30 $W.m^{-1}.K^{-1}$ puisque c'est dans cette gamme de conductivités thermiques que la sensibilité du microscope est la plus importante. La *figure II-14* présente les valeurs expérimentales mesurées pour ces échantillons et donne les courbes simulées obtenues avec notre modèle pour deux descriptions différentes de la conductance thermique équivalente du couplage pointe – échantillon.

Dans la première approche, G est prise constante quelle que soit la conductivité thermique de l'échantillon (courbes grises).

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Dans la seconde approche, la conductance thermique du couplage est une fonction de k_s comme nous l'avons proposé avec l'équation (II-5) (courbes noires).

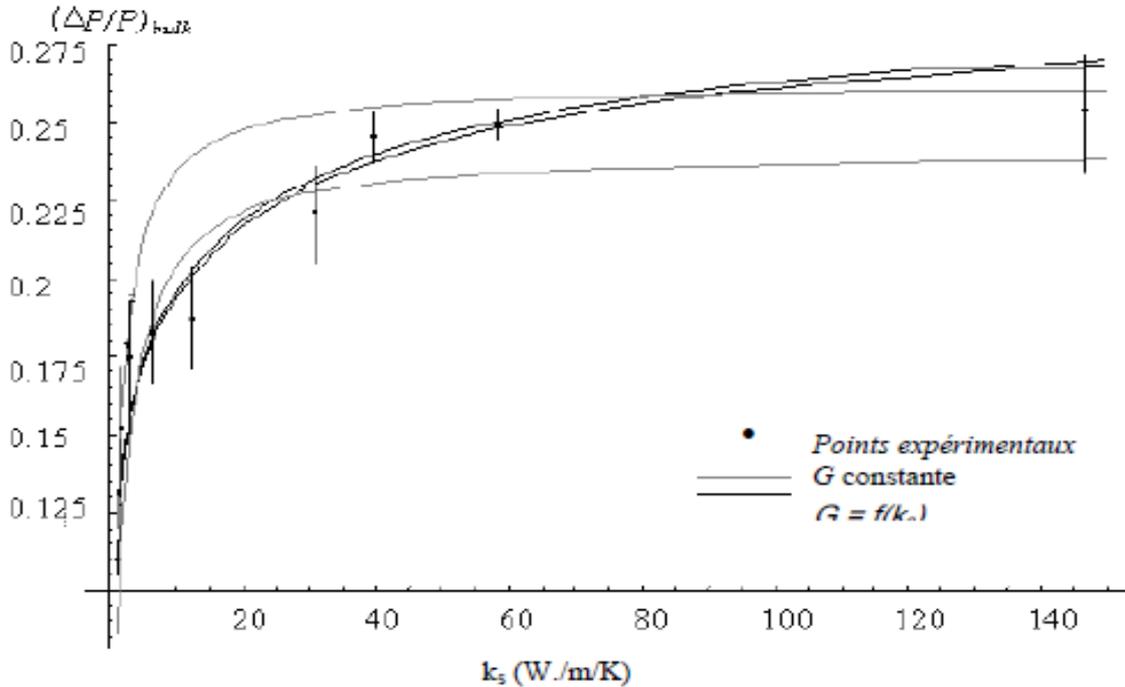


Figure II-14 : Courbes d'étalonnage du SThM pour la mesure de conductivités thermiques[29]

Pour la première approche, différents couples (Geq , beq) ont été testés afin de trouver une bonne correspondance entre les simulations et les mesures expérimentales. Aucune courbe ne permet d'obtenir cette correspondance pour l'ensemble des données expérimentales. Ceci se traduit par une grande incertitude sur les valeurs de Geq et de beq et donc sur les estimations des conductivités thermiques à partir des courbes d'étalonnage.

Pour la seconde approche, les valeurs de beq , Gg et bc ont pu être déterminées de sorte que les courbes simulées et les mesures expérimentales corroborent.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

Comme nous l'avons montré précédemment lors de l'étude de sensibilité avec notre modèle, b_{eq} peut être déterminé à partir des mesures expérimentales obtenues avec des échantillons standards de faibles conductivités thermiques. G_g et bc peuvent être estimés à partir de la recherche de correspondance entre la courbe de simulation et les valeurs expérimentales pour des échantillons standards de conductivités thermiques comprises entre 10 et 40 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et pour des échantillons standards de hautes conductivités thermiques respectivement. Pour la *figureII-14*, nous trouvons $b_{eq}=0.9\mu m \pm 5 \%$, $G_g = 4.25.10^{-6} W.K^{-1} \pm 1\%$ et $bc = 7,5 nm$. Ces valeurs sont en accord avec les ordres de grandeurs estimés dans la section précédente. Ces résultats montrent la validité de notre approche de la mesure et une meilleure précision de la nouvelle méthode d'étalonnage que nous proposons. Cependant, l'estimation de G_g est le double de celle de référence ($G_{g0} = 2,5.10^{-6} W.K^{-1}$). Nous attribuons cette différence au fait que le rayon de courbure de la pointe peut varier d'une sonde à l'autre et être supérieur à celui donné par le constructeur⁴. Par conséquent, tous les résultats donnés dans l'étude de sensibilité précédente ne peuvent pas être généralisés à toutes les pointes. Pour comparaison, les valeurs estimées de G_g , b_{eq} et bc à partir des courbes simulées de la *figure II-14* ont été prises comme valeurs de références de G_g , b et bc afin d'étudier une fois de plus les sensibilités de la mesure à ks , G_g , b et bc . La *figure II-15* présente les courbes de sensibilités correspondantes.

⁴ Rappelons que les sondes thermiques sont fabriquées manuellement et que, donc, chaque sonde est unique.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

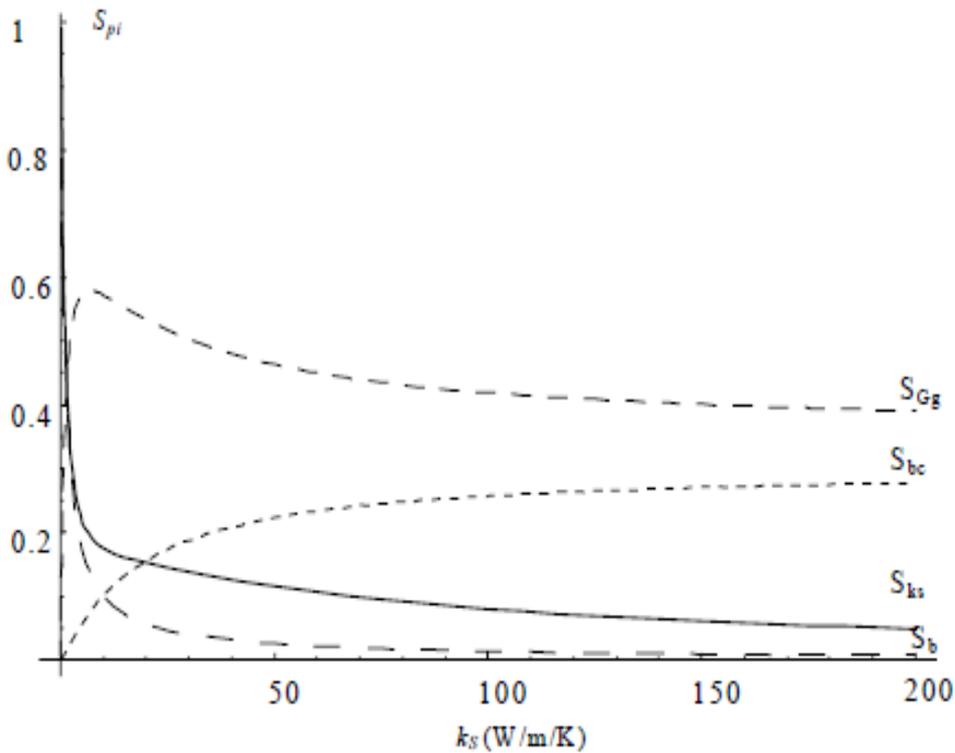


Figure II-15: Courbes de sensibilités normalisées de la mesure SThM calculées à partir de l'équation (II-13) autour des paramètres de référence $Gg0 = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ W.K}^{-1}$, $b0 = 0,9 \mu\text{m}$ et $bc0 = 7,5 \text{ nm}$ [31]

Contrairement aux courbes de sensibilités présentées dans la *figure II-13* S_{ks} décroît de manière continue sans "plateau" et les mesures SThM apparaissent plus sensibles aux variations de la conductance thermique de transfert de chaleur via l'air qu'à celles de la conductance solide – solide. Le couplage thermique pointe – échantillon est montré clairement être le mécanisme de transfert de chaleur prédominant lorsque les mesures sont effectuées sous air ambiant dans les conditions expérimentales utilisées dans la procédure d'étalonnage présentée (température de pointe $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.6-Conclusion Chapitre II

Au cours de ce chapitre, la genèse de la microscopie thermique à sonde locale est décrite. Ce type d'appareil, étant l'un des nombreux descendants du microscope à effet tunnel, intègre la vaste famille des microscopes à champ proche.

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

La microscopie thermique à sonde locale ne permettait jusqu'à présent que la caractérisation de la conductivité thermique de matériaux massifs, notamment par les travaux récents de *Lefèvre* [17].

En vue de la caractérisation thermique de films minces, nous avons développé le modèle de *Lefèvre* pour pouvoir l'appliquer à de tels échantillons. Le modèle que nous décrivons, prend en compte une nouvelle description du couplage thermique entre la sonde et un échantillon monocouche. Dans le cas d'échantillons massifs, cette nouvelle description du couplage a permis l'obtention de courbes d'étalonnage théoriques qui corroborent mieux les mesures expérimentales sur des échantillons standards. Les analyses de sensibilités avec notre modèle vérifient que le SThM n'est sensible aux variations de la conductivité thermique de matériaux que pour les faibles conductivités thermiques (inférieures à quelques dizaines de $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). C'est dans ce domaine que la mesure est principalement permise par le couplage via l'air. Aux fortes conductivités thermiques, la contribution de la conduction solide – solide doit être prise en compte. Cette contribution est expérimentalement mise en évidence les résultats de mesures à différentes pressions de gaz environnant. Notons que cette contribution est montrée varier fortement en fonction de la pointe utilisée et de la force entre une pointe et un échantillon.

II.7- Bibliographies du chapitre II

[11] : F. Arai, C. Ng, P. Liu, L. Dong, Y. Imaizumi, K. Maeda, H. Maruyama, A. Ichikawa, T. Fukuda, *Ultra-small site temperature sensing by carbon nanotube thermal probes*, IEEE-NANO 2004, Fourth IEEE Conference on Nanotechnology, Muenchen, Germany, Aug. 16-19, 133-135 (2004)

[12]: R.B. Dinwiddie, R.J. Pylkki, P.E. West, *Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope*, Thermal Conductivity **22**, ed. T.W. Tong, 668-677 (Technomic Publishing Co., Lancaster 1994)

[13]: P. Freymuth, *Frequency response and electronic testing for constant temperature hot-wire anemometers*, J. Phys. E **10**, 705-710 (1977)

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

- [14] : S. Gomès, *Contribution théorique et expérimentale à la microscopie thermique à sonde locale : calibration d'une pointe thermorésistive, analyse des divers couplages thermiques*, Thèse de doctorat, Université de Reims (1999)
- [15]: S. Gomès, N. Trannoy, P. Grossel, *DC thermal microscopy: study of the thermal exchange between a probe and a sample*, *Meas. Sci. Technol.* **10**, 805-811 (1999)
- [16] : S. Lefèvre, S. Volz, J.B. Saulnier, C. Fuentes, N. Trannoy, *Thermal conductivity calibration for hot wire based DC scanning thermal microscopy*, *Rev. Scientific Instrum.* **74-4**, 2418-2423 (2003)
- [17] : S. Lefèvre, *Modélisation et élaboration des métrologies de microscopie thermique à sonde locale résistive*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2004)
- [18] : S. Lefèvre, J.B. Saulnier, C. Fuentes, S. Volz, *Probe calibration of the scanning thermal microscope in the AC mode*, *Superlattices and Microstructures* **35**, 283-288 (2004)
- [19]: A. Majumdar, "Scanning Thermal Microscopy", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 505-585 (1999)
- [20] : G. Mills, H. Zfou, A. Midha et al., "Novel Scanning Thermal Microscopy Probes", *The practical uses of scanning probe microscopy*, poster, Seminar Cambridge, (1997)
- [21]: M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, K. Wickramasinghe, *Kelvin probe force microscopy*, *App. Phys. Lett.* **58-25**, 2921-2923 (1991)
- [22]: E. Oesterschulze, M. Stopka, *Photothermal imaging by scanning thermal microscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14-3**, 1172-1177 (1996)
- [23]: H.M. Pollock, A. Hammiche, *Micro-thermal analysis: techniques and applications*, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **34**, R23-R53 (2001)
- [24]: C. Populaire, "", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005)

Chapitre II : La microscopie thermique à sonde locale

- [25] : J.M.R. Weaver, L.M. Walpita, H.K. Wickramasinghe, *Optical absorption microscopy and spectroscopy with nanometer resolution*, Letters to Nature **342**, 783-785 (1989)
- [26]: C.C. Williams, K. Wickramasinghe, *Scanning thermal profiler*, Appl. Phys. Lett. **49-23**, 1587-1589 (1986)
- [27] : C.C. Williams, K. Wickramasinghe, *High Resolution Thermal Microscopy*, 1986 Ultrasonics Symposium Proceedings, edited by B.R. Mc Avoy, 393-397 (IEEE, New York 1986)
- [28] : C.C. Williams, K. Wickramasinghe, *Thermal and Photothermal imaging on a sub 100 nanometer scale*, SPIE vol. **897** Scanning Microscopy Technologies and Applications, 129-134 (1988)
- [29] : "Webelements Periodic table", *disponible sur <http://www.webelements.com>*
- [30] : "Neyco, spécialiste dans le domaine du vide, des matériaux inorganiques et des couches minces", *disponible sur <http://www.neyco.fr>*
- [31] A Hammiche, H M Pollock, M Song et al., "Sub-surface imaging by scanning thermal microscopy", *Meas. Sci. Tech.* **7**, 142-150 (1996)

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

III.1-Introduction :

Après les applications qu'on a fait pour les matériaux massifs a partir du modèle Lefèvre, on s'intéresse dans ce chapitre aux différents domaines d'applications de microscope thermique à sonde locale ainsi le transfert thermique de la sonde vers l'échantillon qui permet de déterminer la conductivité thermique des couches minces en fonction de différents paramètres (résistance-rayon d'échange-épaisseur), on prend comme exemple pour les couches minces « le silicium mésoporeux », auquel on va appliquer une programmation avec le logiciel MATLAB . Comparer les résultats avec ceux obtenus par Lefèvre.

III.2-Les différents domaines d'applications du microscope thermique à sonde locale

L'équipe de recherche du Professeur *Pollock* (Lancaster, Angleterre) est la première à avoir utilisé le SThM pour l'analyse de matériaux. Dans ses premiers travaux [31], la méthode est utilisée pour préciser les processus de séparation de phase dans les réseaux polymérisés. Ces travaux ont conduit à l'élaboration d'une nouvelle méthode d'analyse calorimétrique CASM (Calorimetric Analysis with Scanning microscopy) avec le SThM d'un certain intérêt pour le domaine de la pharmaceutique.

La sonde est alors utilisée comme vecteur de changements et séparations de phases pour des volumes de quelques μm^3 de matière. Le SThM en mode température constante est montré être également une méthode prometteuse d'écriture de détails métalliques de dimensions submicrométriques. Dans leurs travaux, *Zhou et al.* [32] utilisent en effet la pointe chauffée pour induire localement la transformation chimique d'un film d'acétate de palladium en palladium métallique. Des lignes métalliques de 800 nm de largeur et de 20 - 35 nm d'épaisseur ont pu être écrites en surface d'un substrat de verre par ce procédé.

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

Etant données la taille et la forme non idéales de la pointe ici considérée, la caractérisation thermophysique quantitative de matériaux n'est possible qu'en cas de surfaces planes et polies-miroirs. C'est ainsi que le SThM a, par ailleurs, principalement été utilisé dans le cadre d'études de matériaux nano-structurés et/ou sous forme de films minces.

III.3-Transferts thermiques de la sonde vers l'échantillon

La mesure en contact nous donne accès à une résistance thermique équivalente qui correspond à l'association en série d'une résistance thermique de contact et d'une résistance d'échantillon. Pour une bonne compréhension de l'origine de ces deux résistances thermiques, il est primordial d'explorer plus en détail les différents transferts thermiques qui s'opèrent de la sonde vers l'échantillon. Lorsque deux matériaux sont pressés mécaniquement l'un contre l'autre, un contact ne s'effectue pas sur la surface apparente, mais seulement en certaines zones de surfaces très faibles devant la surface apparente.

Il subsiste donc un espace interstitiel entre les zones de contact direct solide-solide. Deux voies principales de transfert en parallèle s'offrent donc au flux de chaleur pour franchir une interface :

- par le contact direct solide-solide,
- par l'espace interstitiel.

Au niveau du contact solide-solide, deux phénomènes principaux peuvent constituer une barrière au transport de la chaleur. D'une part, la constriction des lignes de flux au voisinage de l'orifice, à l'interface, constitue une première résistance thermique. D'autre part, dans le cas où les deux matériaux en contact sont de composition différente, seulement une fraction de l'énergie ne va pouvoir être transmise.

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

Par exemple, dans le cas précis où le transport de chaleur est assuré par les phonons au sein des deux matériaux mais que ces deux matériaux présentent une différence d'impédance acoustique, une réflexion partielle des phonons à l'interface va avoir lieu, limitant ainsi la transmission de l'énergie à l'interface.

De même, dans le cas où l'un des deux matériaux est métallique et l'autre non-métallique, le transfert de chaleur à l'interface va être assuré par des interactions de type électron-phonon qui peut également constituer un frein au transport de l'énergie. Également nous intéressent le cas où le libre parcours moyen des porteurs de chaleur devient comparable aux dimensions du contact [33]. Le transfert de chaleur par l'espace interstitiel est fortement dépendant des conditions environnementales. En effet, dans le cas où la mesure en contact s'effectue sous air, trois transferts en parallèle sont alors à considérer. Tout d'abord, la présence d'un ménisque d'eau à la base de la pointe offre un premier passage à la chaleur, par conduction dans l'eau. La chaleur peut également être transférée en parallèle par conduction dans l'air environnant. Enfin, une troisième voie de transfert est envisageable par radiation en champ proche.

La Figure III-1 est une représentation schématique des différents transferts possibles de chaleur lorsque la mesure en contact s'effectue sous air. Dans le cas d'une mesure sous vide, l'échange de chaleur dans l'espace interstitiel ne pourra alors être assuré uniquement par radiation.

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

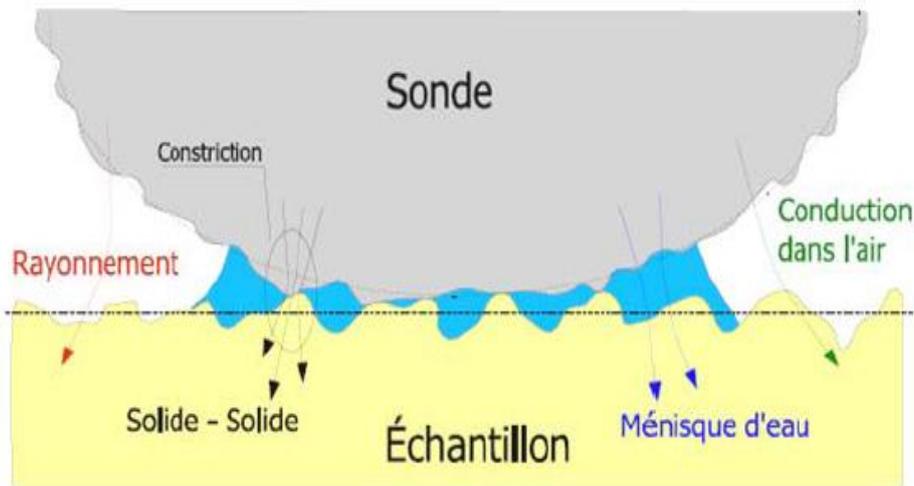


Figure III-1: Représentation des différents transferts thermiques entre la sonde et l'échantillon [34]

Plusieurs auteurs ont étudiés et tentés d'évaluer les différents transferts thermiques présents en SThM [35-36]. Cependant, une description rigoureuse du transfert de chaleur entre la sonde et l'échantillon est une tâche complexe qui nécessite la prise en compte d'une multitude de paramètres. Nous considérons effectivement que le transfert de chaleur s'effectue à travers une surface effective circulaire de rayon b . Nous associons alors une résistance thermique de contact R_c qui englobe les différentes résistances thermiques en parallèles correspondant aux transferts de la chaleur par le contact solide-solide, par conduction à travers le ménisque d'eau et l'air environnant, et par radiation en champ proche.

Nous approximations alors que la résistivité thermique de contact est homogène sur toute la surface du contact. Concernant la résistance d'échantillon, nous considérons qu'elle correspond à la superposition d'une résistance de constriction des lignes de flux dans l'échantillon et d'une résistance intrinsèque d'échantillon.

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

La courbure des lignes de flux ou constriction est due au passage du flux à travers l'orifice circulaire que représente la surface d'échange thermique de rayon b . Dans le cas où l'échantillon est une couche plane et semi-infinie, la résistance de constriction prédomine et s'exprime d'après la relation de Maxwell [31] comme :

$$R_{Constriction} = \frac{1}{4k_{\text{échantillon}}b} \quad \text{III-1}$$

Avec $k_{\text{échantillon}}$ la conductivité thermique de l'échantillon.

Dans le cas où l'échantillon est un film mince, la résistance intrinsèque s'exprime comme suit :

$$R_{\text{intrinsèque}} = \frac{e}{k_{\text{échantillon}}\pi b^2} \quad \text{III - 2}$$

Avec : $R_{\text{intrinsèque}}$: la résistance intrinsèque de l'échantillon ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}$)

e : l'épaisseur (μm)

$k_{\text{échantillon}}$: la conductivité thermique d'échantillon ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

b : le rayon d'échange qui est égale à 100 nm (cette valeur est calculé dans [Thèse de Etienne PUYOO 2010])

III.4-Les échantillons de l'étude

Les pores, obtenus dans le cas du silicium mésoporeux, sont des orifices colonnaires orthogonaux à la surface et séparés par des parois de Silicium cristallin (voir figure III-2). Leur longueur et leur diamètre peuvent varier en fonction des conditions de l'attaque électrochimique :

- ✓ Leur longueur peut aller de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres,

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

- ✓ Le diamètre des pores peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres et présente une large distribution de taille dans un échantillon donné.

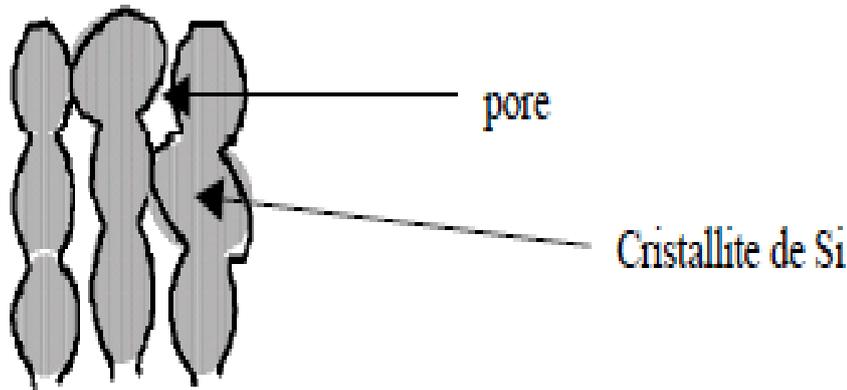


Figure III-2 : Représentation de la structure du silicium mésoporeux [24]

Dans le cadre de la réalisation de silicium mésoporeux, le silicium dopé p+ ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) conduit à la formation d'un réseau de nanocristallites de tailles nanométriques comprises entre 7 et 20 nm. L'ensemble est organisé en une architecture quasi-colonnaire, comme le montre la figure III-3, fortement anisotrope avec de multiples ramifications.



Figure III-3 : Photographie montrant la couche de silicium poreux sur la surface de la plaque de silicium (1 mm sur la photo correspond à la longueur réelle de 0,94 μm) [24]

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

Les échantillons utilisés sont des films minces de silicium mésoporeux de différentes porosités (30- %, 54 % et 80 %). Le tableau III-1 donne les caractéristiques de chaque échantillon utilisé.

| Porosité | | | | | |
|--------------------|--|--------------------|--|--------------------|--|
| 30% | | 54% | | 80% | |
| Epaisseurs (nm) | Résistance intrinsèque (m ² .K.W) | Epaisseurs (nm) | Résistance intrinsèque (m ² .K.W) | Epaisseurs (nm) | Résistance intrinsèque (m ² .K.W) |
| | | | | 5640 | 0.0119 |
| | | | | 4700 | 0.0255 |
| 1160 | 0.0103 | | | 3290 | 0.0889 |
| 690 | 0.0202 | 7200 | 0.0127 | 2000 | 0.1854 |
| 573 | 0.522 | 5600 | 0.1385 | 1620 | 0.2839 |
| 382 | 0.1081 | 4400 | 0.5067 | 1120 | 0.3877 |
| 286 | 0.1687 | 2800 | 1.0616 | 838 | 0.5863 |
| 190 | 0.2340 | 1400 | 2.2293 | 559 | 0.7406 |
| 95 | 0.3650 | 700 | 3.8924 | 279 | 1.2473 |
| 38 | 0.4578 | 200 | 5.5732 | 112 | 1.8710 |
| 20 | 0.8031 | 20 | 7.6433 | 60 | 4.4904 |

*Tableau III-1 : Caractéristiques des films minces de silicium mésoporeux étudiés
[24]*

D'après ces données je vais faire une programmation MATLAB à partir de l'équation III.2 :

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces
« silicium mésoporeux »

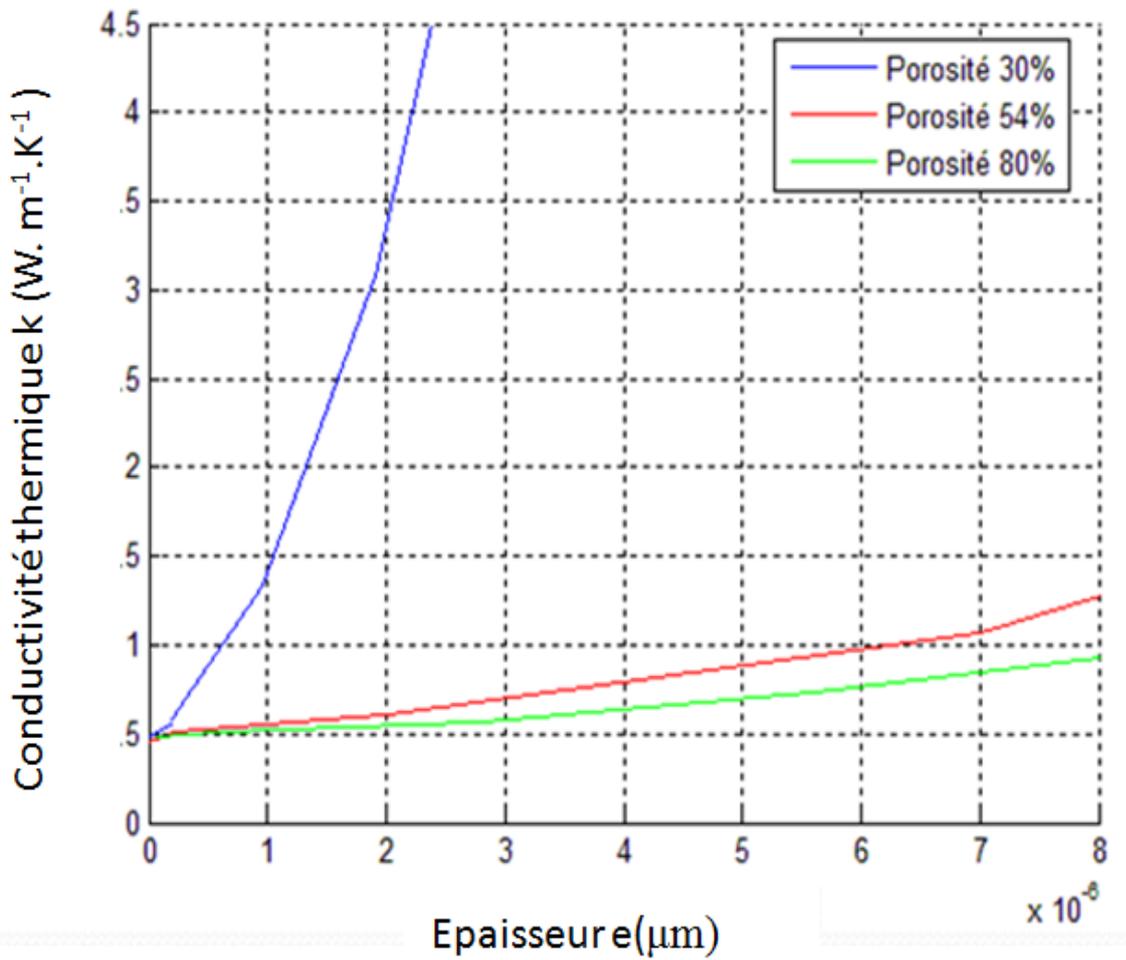


Figure II-4 : la conductivité thermique de silicium mésoporeux en fonction de l'épaisseur

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

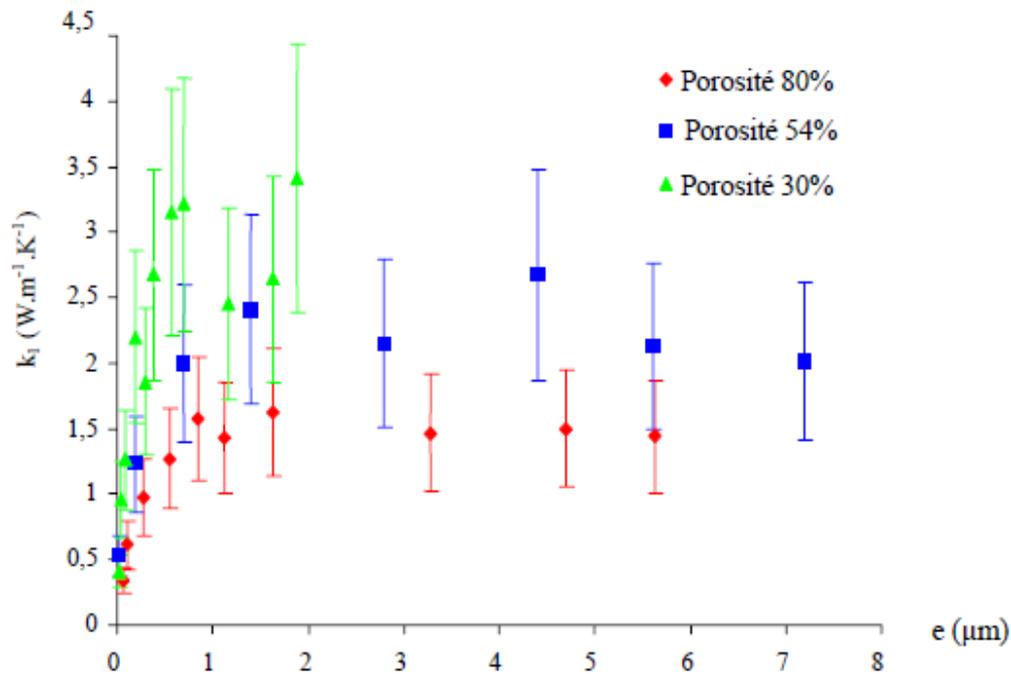


Figure III-5 : Evolution de la conductivité thermique des films minces en fonction de leur épaisseur [24]

Nous pouvons remarquer, d'après la programmation qu'on a obtenue, que la conductivité thermique des films minces, quelle que soit la porosité, augmente avec l'épaisseur du film. Ce comportement de la conductivité thermique du silicium mésoporeux a été observé à partir de simulations du modèle Lefèvre [24] et récemment dans la simulation du Monté Carlo sur le transport des phonons dans le silicium nanoporeux [29].

III.5-Conclusion :

L'étude de films minces de silicium mésoporeux nous a permis de retrouver la conductivité thermique de ces films minces, qui est en accord avec celle obtenue par spectrométrie Raman qu'on a appliqué pour le modèle Lefèvre, ce qui permet de dire que la caractérisation de films minces par SThM est maintenant réalisable.

III.6- Bibliographies de chapitre III :

Chapitre III : Détermination de la conductivité thermique de films minces « silicium mésoporeux »

[32] L. Zhou, G. Q. Xu, S. F. Y. Li, "Scanning thermal microscope tip-induced chemical reaction on solid organometallic compound thin films", *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (6), (1997)

[33] R.Prasher, 'Predicting the Thermal Resistance of Nanosized Constrictions', *Nano Lett.*, 2005, 5(11), 2155

[34] S.Lefèvre, 'Modélisation et élaboration des métrologies de microscopie thermique à sonde locale résistive', Thèse de doctorat, Université de Poitiers 2004

[35] K.Luo, Z.Shi, J.Varesi, and A.Majumdar, 'Sensor nanofabrication, performance, and conduction mechanisms in scanning thermal microscopy', *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15(2), 349

[36] L.Shi, A.Majumdar, 'Thermal Transport Mechanisms at nanoscale point contacts', *J. Heat Transf.*, 2002, 124, 329

Conclusion Générale

Ce travail visait la caractérisation de la conductivité thermique de films minces à partir du développement de la microscopie thermique à sonde locale.

Le premier chapitre de ce mémoire a permis d'apporter les bases théoriques du phénomène de conduction de la chaleur dans les matériaux à l'échelle micrométrique et notamment dans les films minces tels que ceux que nous avons étudiés. Ainsi nous cités les différents techniques de microscope à sonde locale et leur intérêt.

Le microscope thermique à sonde locale présenté dans le deuxième chapitre de ce mémoire, est équipé de la pointe thermorésistive filiforme développé par Dinwiddie et al. Un développement du modèle de *Lefèvre* a été présenté pour une caractérisation thermique des matériaux massifs. Il nous permet de proposer une nouvelle méthode d'étalonnage du SThM et d'interpréter les évolutions obtenues de la sensibilité de la technique en fonction de la conductivité thermique des matériaux. Nous vérifions que le SThM n'est sensible aux variations de la conductivité thermique de matériaux que pour les faibles conductivités thermiques. C'est dans ce domaine que la mesure est principalement permise par le couplage via l'air. Aux fortes conductivités thermiques, la contribution de la conduction solide – solide ne peut plus être négligée si l'on veut décrire convenablement le couplage. Cette contribution est expérimentalement mise en évidence par les résultats de mesures à différentes pressions de gaz environnant.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié le transfert thermique de chaleur entre la pointe et l'échantillon. Une programmation avec logiciel MATLAB, pour déterminer l'évolution de la conductivité thermique concernant le silicium mésoporeux en fonction de l'épaisseur, ce qui permet de conclure que l'évolution de la conductivité thermique augmente avec l'épaisseur pour différents porosités, ce comportement a été observé à partir de simulations du modèle de Lefèvre [24].

Enfin, la mesure par microscopie thermique à sonde locale « SThM » nécessite la connaissance des conditions d'échanges thermiques entre la sonde et l'échantillon.

Résumé

Depuis les années 1980, différentes métrologies thermiques sont développées pour comprendre et caractériser les phénomènes de transport de l'énergie thermique aux échelles micro- et submicrométriques. La microscopie thermique à sonde locale (Scanning Thermal Microscopy : SThM) est prometteuse. Basée sur l'analyse de l'interaction thermique entre une micropointe-sonde chauffée et un échantillon, elle offre la possibilité de sonder la matière au niveau de volumes de taille micrométrique. Inscrit dans le cadre du développement de cette technique, ce travail concerne plus particulièrement l'étude de la conductivité thermique de films minces. Nous proposons un nouveau modèle de prédiction de la mesure avec le SThM. Ce modèle permet non seulement l'étalonnage de la méthode pour la mesure de la conductivité thermique de matériaux massifs mais également de préciser et de mieux décrire le couplage thermique sonde – échantillon ainsi que d'estimer, à partir de son inversion, la conductivité thermique de films minces. Cette nouvelle approche de la mesure a notamment permis la détermination de la conductivité thermique de films minces de silicium mésoporeux d'épaisseurs micro- et submicrométriques dont les valeurs sont en accord avec celles obtenues par nos résultats lors de notre simulation sous MATLAB.

Mots clés : conductivité thermique, films minces, microscopie thermique à sonde locales...