



**HAL**  
open science

# Caractérisation thermique de la matière par la méthode $3\omega$

Sébastien Gauthier

► **To cite this version:**

Sébastien Gauthier. Caractérisation thermique de la matière par la méthode  $3\omega$ . Electronique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2012. Français. NNT : . tel-00826953

**HAL Id: tel-00826953**

**<https://theses.hal.science/tel-00826953>**

Submitted on 28 May 2013

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

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

Académie de Montpellier

---

Université Montpellier II  
— Sciences et Techniques du Languedoc —

# THÈSE

pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Spécialité : Électronique  
École doctorale : Information, Structures et Systèmes

## Caractérisation thermique de la matière par la méthode $3\omega$

Sébastien GAUTHIER

soutenue le 10 décembre 2012 devant le Jury composé de :

Hervé LOUCHE	Professeur, Univ. Montpellier II	Président
Libor RUFER	Ingénieur de recherche, CNRS Grenoble	Rapporteur
Claude PELLET	Professeur, Univ. Bordeaux I	Rapporteur
Pierre TEMPLE-BOYER	Chargé de recherche, Univ. Toulouse III	Examineur
Alain GIANI	Professeur, Univ. Montpellier II	Examineur
Philippe COMBETTE	Professeur, Univ. Montpellier II	Directeur de thèse







*À mon grand père qui a su garder son regard d'enfant*

---

# Remerciements

Cette partie sera la plus courte pour ne pas retarder lecteur pressé dans sa quête du savoir. Les remerciements n'en sont pas pour autant moins sincères.

Je souhaite remercier toutes les personnes (IES, MITEA, ATEMI et autres) qui ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse tant sur le plan scientifique, que technique ou humain :

- Adrien Doridant
- Alain Foucaran
- Alain Giani
- Alexandra Garaud
- Amable Blain
- Benoit Charlot
- Brice Sorli
- Camille Ramade
- Denis Coudouel
- Dorian Sanchez (Petit prince de la techno)
- Emmanuel Giudecelli
- Fabienne Bondi
- Fabrice Cano
- Floriane Domergue
- Frédéric Pichot
- Frédéric Prieur
- Jean Lyonnet
- Jean-marie Peiris
- Jean-michel Gosalbes
- Lionel Foro
- Mamadou Saliou Baldé
- Nadia Martaj
- Philippe Combette
- Rachid Amrani
- Rachid Omarouayache
- Rémi Courson
- Ricardo Garcia
- Salman Nadar
- Sylvie Etienne-Calas
- Vincent Delobelle
- Viviane Coronato
- ... et tout ceux que j'ai oublié

Je souhaite aussi remercier toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu. Et les copains pour les bons moments passés et pour tous ceux à venir en espérant qu'ils soient nombreux !

Mes derniers remerciements vont à ma compagne, ma partenaire, ma femme ... pour sa contribution conséquente à ce manuscrit, mais surtout pour le bonheur quotidien que tu m'apportes en partageant ma vie. Merci mon chomb !

## REMERCIEMENTS

---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Définition des notations et des constantes</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Mesure des propriétés thermo-physiques de la matière</b>	<b>5</b>
1.1 Transferts de chaleur : généralités . . . . .	5
1.1.1 Introduction . . . . .	5
1.1.1.1 Conduction thermique . . . . .	6
1.1.1.2 Convection thermique . . . . .	7
1.1.1.3 Rayonnement . . . . .	8
1.1.2 Propriétés thermiques des matériaux . . . . .	9
1.1.2.1 Conductivité thermique et résistance thermique . . . . .	9
1.1.2.2 Capacité thermique massique . . . . .	10
1.1.2.3 Autres paramètres d'intérêt . . . . .	11
1.2 Métrologie thermique . . . . .	12
1.2.1 Approche générale . . . . .	12
1.2.2 Méthodes en régime permanent . . . . .	13
1.2.2.1 Méthode de la plaque chaude gardée . . . . .	13
1.2.2.2 Méthode dite à flux radial ou cellule à cylindres coaxiaux . . . . .	15
1.2.3 Méthodes en régime quasi-établi . . . . .	17
1.2.3.1 Méthode du fil chaud . . . . .	18
1.2.3.2 Méthodes de contact : Sondes thermiques . . . . .	22
1.2.4 Méthodes en régime variable . . . . .	23
1.2.4.1 Méthode « laser flash » . . . . .	23
1.2.5 Choix d'une méthode . . . . .	25
1.3 Conclusion . . . . .	26
<b>2 Introduction à la méthode <math>3\omega</math> : Modèle de Cahill</b>	<b>27</b>
2.1 Introduction . . . . .	27
2.2 Principe . . . . .	28
2.2.1 Approche électrique . . . . .	28

## TABLE DES MATIÈRES

---

2.2.2	Modèle thermique : modèle de Cahill . . . . .	31
2.2.2.1	Ligne de chauffe en milieu infini . . . . .	32
2.2.2.2	Ligne de chauffe en milieu semi-infini . . . . .	35
2.2.2.3	Fil de chauffe sur substrat semi-infini . . . . .	35
2.2.3	Solutions approchées et régimes thermiques . . . . .	37
2.2.3.1	Régime linéaire . . . . .	38
2.2.3.2	Régime planaire . . . . .	40
2.2.3.3	Écart entre les solutions analytiques et les solutions ap- prochées . . . . .	40
2.3	Technologie : réalisation d'un capteur . . . . .	43
2.3.1	Contraintes . . . . .	43
2.3.2	Mise en œuvre . . . . .	44
2.4	Validation expérimentale . . . . .	48
2.4.1	Dispositif expérimental et substrats de référence . . . . .	48
2.4.2	Mesure du coefficient de température en résistance . . . . .	50
2.4.3	Mesure de conductivité thermique . . . . .	50
2.4.4	Mesure de capacité thermique isobare . . . . .	57
2.5	Conclusion . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Caractérisation des solides non diélectriques et des couches minces</b>	<b>65</b>
3.1	Introduction . . . . .	65
3.2	Caractérisation des solides non diélectriques . . . . .	66
3.3	Caractérisation des couches minces . . . . .	69
3.3.1	Couches minces : approche différentielle . . . . .	69
3.3.2	Approche multi-couches . . . . .	71
3.3.2.1	Considérations théoriques . . . . .	71
3.3.2.2	Généralisation : système multi-couches . . . . .	76
3.3.3	Limite de validité de l'approche différentielle . . . . .	80
3.3.4	Caractérisation des couches minces de nitrure et d'oxyde de sili- cium . . . . .	82
3.4	Conclusion . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Caractérisation des fluides</b>	<b>87</b>
4.1	Introduction . . . . .	87
4.2	Modèle de la conductivité thermique apparente . . . . .	88
4.2.1	Théorie . . . . .	88
4.2.2	Mesures expérimentales sur des fluides communs . . . . .	92
4.2.2.1	Caractérisation des liquides . . . . .	92
4.2.2.2	Caractérisation des gaz . . . . .	95
4.3	Micro-fil suspendu immergé dans un fluide . . . . .	99
4.3.1	Modèle 1D omettant la capacité thermique du fil . . . . .	99
4.3.2	Modèle 1D prenant en compte la capacité thermique du fil . . . . .	100
4.3.3	Modèle 2D : Fil attaché aux deux extrémités et isolé thermiquement	104
4.3.4	Modèle 2D tenant compte de la capacité thermique du fil . . . . .	107

## TABLE DES MATIÈRES

---

4.3.5	Conclusions sur les différents modèles thermiques . . . . .	109
4.3.6	Technologie : Micro-fil suspendu . . . . .	112
4.3.7	Résultats expérimentaux . . . . .	116
4.3.7.1	Caractérisation des liquides . . . . .	116
4.3.7.2	Caractérisation des gaz . . . . .	118
4.4	Conclusion . . . . .	125
<b>5</b>	<b>Suivi de procédés par une méthode thermique</b>	<b>129</b>
5.1	Introduction . . . . .	129
5.2	Mise en évidence d'un changement d'état . . . . .	129
5.3	Suivi d'une réaction de polymérisation . . . . .	131
5.4	Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice . . . . .	134
5.4.1	Introduction . . . . .	134
5.4.2	Fabrication des xérogels et des aérogels de silice . . . . .	135
5.4.2.1	Obtention du gel . . . . .	135
5.4.2.2	Échange de solvants . . . . .	136
5.4.2.3	Séchage du gel . . . . .	137
5.4.3	Dispositif expérimental . . . . .	137
5.4.3.1	Principe . . . . .	137
5.4.3.2	Contraintes . . . . .	138
5.4.3.3	Mise en œuvre . . . . .	139
5.4.4	Résultats expérimentaux . . . . .	141
5.5	Conclusion . . . . .	144
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>145</b>
	<b>Annexes</b>	<b>151</b>
	<b>A Certificat du matériau de référence BCR-724</b>	<b>153</b>
	<b>B Masque de photolithographie</b>	<b>155</b>
	<b>C Procédés de fabrication détaillés</b>	<b>157</b>
C.1	Fabrication des éléments chauffants sur solides . . . . .	157
C.2	Paramètres de dépôts des couches de minces par PECVD . . . . .	158
C.3	Fabrication des micro-fils suspendus . . . . .	159
	<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>

## **TABLE DES MATIÈRES**

---

# Définition des notations et des constantes

## DÉFINITION DES NOTATIONS ET DES CONSTANTES

---

Notation	Définition	Unité
$a$	épaisseur de la couche mince diélectrique	m
$\alpha$	coefficient de température en résistance (CTR)	$K^{-1}$
$b$	demi-largeur ou rayon de l'élément chauffant	m
$\beta$	coefficient de dilatation isobare	$K^{-1}$
$c_p$	capacité thermique volumique isobare	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$C_p$	capacité thermique massique isobare	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$D$	diffusivité thermique	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\delta$	longueur de pénétration thermique (LPT)	m
$e$	effusivité thermique	$J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1/2} \cdot K^{-1}$
$f$	fréquence	Hz
$\Phi$	flux thermique	W
$\gamma$	constante d'Euler	0,5772...
$I$	courant électrique	A
$l$	longueur de l'élément chauffant	m
$\lambda$	conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$m$	masse	kg
$\mu$	viscosité dynamique	Pa·s
$P_{rms}$	puissance électrique efficace dissipée par effet Joule	W
$p_{rms}$	puissance électrique efficace linéique dissipée par effet Joule	$W \cdot m^{-1}$
$\tilde{p}_{rms}$	puissance électrique efficace surfacique dissipée par effet Joule	$W \cdot m^{-2}$
$S$	section	$m^2$
$t$	temps	s
$t_s$	épaisseur de substrat	m
$\Delta T_{ac}, \Theta_{ac}$	variations de température de l'élément chauffant	m
$R$	résistance électrique	$\Omega$
$R_0$	résistance électrique à 273 K	$\Omega$
$R_{th}$	résistance thermique	$K \cdot W^{-1}$
$\rho$	masse volumique	$kg \cdot m^{-3}$
$v$	volume	$m^3$
$V$	tension électrique	V
$\omega$	fréquence angulaire	$rad \cdot s^{-1}$
$Z_{elec}$	fonction de transfert électrique	$\Omega$
$Z_{th}$	fonction de transfert thermique	$K \cdot W^{-1}$

TABLEAU 1 : Définition des notations

---

matériau	$\rho$	$\lambda$	$C_p$	D
<i>Unités</i>	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

### *Solides*

BK7	2510	1,09	878	$4,95 \times 10^{-7}$
quartz fondu	2203	1,38	753	$8,33 \times 10^{-7}$
pyrex 7740	2230	1,13	837	$6,05 \times 10^{-7}$
pyroceram 9660	2600	4,09	821	$1,916 \times 10^{-6}$
Saphir axe-c	3990	42,00	753	$1,1316 \times 10^{-5}$
platine	21400	71,60	133	$2,52 \times 10^{-5}$
nitruure de silicium (LPCVD)	3000	3,2	700	$1,3 \times 10^{-6}$

### *Liquides*

eau	997	0,601	4181,8	$1,44 \times 10^{-7}$
méthanol	786	0,202	2607,8	$9,8 \times 10^{-8}$
éthanol	789	0,167	2577,0	$8,1 \times 10^{-8}$
éthylène glycol	1097	0,254	2398,5	$9,6 \times 10^{-8}$
acétone	785	0,161	2179,8	$9,4 \times 10^{-8}$
isopropanol	804	0,135	2569,7	$6,5 \times 10^{-8}$

### *Gaz*

dioxyde de carbone	1,773	$16,8 \times 10^{-3}$	852	$1,11 \times 10^{-5}$
diazote	1,123	$26,0 \times 10^{-3}$	1041	$2,22 \times 10^{-5}$
hélium	0,160	$156,0 \times 10^{-3}$	5193	$1,873 \times 10^{-4}$
dihydrogène	0,081	$192,3 \times 10^{-3}$	14850	$1,476 \times 10^{-4}$

**TABLEAU 2 :** Propriétés thermo-physiques autour de 300 K des matériaux utilisés pour les applications numériques et les simulations. Ces données sont issues des références suivantes [1, 2, 3, 4]

## DÉFINITION DES NOTATIONS ET DES CONSTANTES

---

# Introduction générale

La connaissance des propriétés thermo-physiques des matériaux est d'une importance cruciale tant pour les applications industrielles que pour la recherche académique. En effet, ces propriétés sont des paramètres essentiels qui renvoient à des enjeux sociétaux et économiques majeurs.

Dans le cadre du Grenelle de l'Environnement qui s'est tenu en 2007 en France, des décisions à long terme (Loi Grenelle) [5] en matière d'environnement ont défini une nouvelle réglementation visant à faire progresser les performances énergétiques des bâtiments neufs. Cette dernière passe notamment par l'amélioration de l'isolation thermique des bâtiments neufs, introduisant les concepts de « bâtiments basse consommation » et « bâtiments à énergie positive »<sup>1</sup>. Ces nouvelles normes s'inscrivent dans la perspective du développement durable et visent à limiter les émissions de gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique. L'isolation thermique des bâtiments joue de ce point de vue, un rôle prépondérant car le chauffage représente en France 2/3 de la consommation d'énergie du secteur résidentiel et du tertiaire et la majeure partie des émissions de CO<sub>2</sub> en raison du contenu élevé en carbone des combustibles fossiles et de l'électricité utilisée en période hivernale<sup>2</sup>.

Les propriétés thermo-physiques des matériaux jouent aussi un rôle primordial dans la gestion de l'évacuation de la chaleur dans les composants électroniques [6, 7]. La densité d'intégration atteinte ainsi que l'inclusion de fonctions électroniques toujours plus nombreuses sont en partie à l'origine des dégagements de chaleur accrues dans les circuits électroniques. Le maintien de la température de fonctionnement passe par l'utilisation de systèmes d'évacuation de la chaleur qui sont très énergivores et représentent une partie non négligeable des coûts de fabrication.

Dans ces deux cas, l'utilisation de nouveaux matériaux comme les aérogels dans le cas de l'isolation thermique des bâtiments ou le diamant et le graphène dans le cas des composants électroniques sont des pistes de recherche envisagées pour relever ces défis. Le développement de tels matériaux doit évidemment s'accompagner de la mise au point d'outils de caractérisation adaptés qui permettent d'évaluer leur performance.

L'instrument que nous présentons met en œuvre un capteur qui permet de mesurer les propriétés thermo-physiques de la matière. Il s'inscrit dans la catégorie des dispositifs

---

1. <http://www.legrenelle-environnement.fr/>

2. <http://www.ademe.fr/>

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

appelés MEMS (MicroElectroMechanical Systems) [8]. Les MEMS sont des systèmes miniaturisés où sont couplés plusieurs domaines de la physique (électrique, mécanique, optique, thermique, etc.) pour réaliser des capteurs ou des actionneurs. Leur petite taille contribue souvent aux performances intéressantes de ce type de dispositifs.

Les MEMS ont fait leur apparition dans les années 1980 pour déboucher dès les années 1990 aux premières commercialisations. Les capteurs d'accélération entraînant le déclenchement des airbags ou encore les têtes d'imprimantes à jet d'encre permettant le dépôt contrôlé de micro-gouttelettes sont des exemples qui se sont immiscés dans notre vie quotidienne. Dans certains domaines, comme pour les capteurs de pression, les MEMS ont totalement supplanté les technologies existantes pour devenir la technologie de référence.

Les MEMS se sont développés conjointement avec la micro-électronique car ils utilisent les mêmes techniques de fabrication : photolithographie, gravure sèche et humide, dépôt de couches minces. Ces techniques de fabrication reposent sur l'utilisation de « wafers » (anglicisme propre à la micro-électronique qui fait référence à une tranche cylindrique de matériau de quelques centaines de microns d'épaisseur) de silicium et permettent de structurer la matière à l'échelle micro et nanométrique. Les micro-systèmes ainsi obtenus, du fait de leur petite taille, font intervenir des phénomènes physiques qui sont inobservables à l'échelle macroscopique, ce qui en fait une thématique de recherche extrêmement riche.

L'emploi des micro-technologies autorise de plus l'intégration à très grande échelle (VLSI, very large scale integration). Il devient donc possible de fabriquer sur la même puce un grand nombre de composants électroniques, ce qui permet d'inclure directement le circuit électronique utilisé pour le traitement du signal, diminuant ainsi le nombre de connections électriques nécessaires. De plus, ce mode de fabrication utilise le principe de l'économie d'échelle : plus le nombre de micro-systèmes fabriqués sur le même wafer est important, donc plus sa taille est petite, plus le prix de revient unitaire d'un dispositif devient faible.

Le capteur que nous proposons couple les domaines électrique et thermique et utilise les mêmes technologies de fabrication. Il s'inscrit donc directement dans la lignée des MEMS.

Ce travail de thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre introduit les concepts de la conduction thermique et dresse un état de l'art sur la mesure de propriétés thermo-physiques de la matière. Les différents types d'instruments utilisés dans le cadre industriel et académique sont présentés. Ils sont classés en fonction du régime de la perturbation thermique : stationnaire, quasi-établi et variable. L'accent est mis sur le fait que chaque instrument possède son propre champ d'applications.

Le deuxième chapitre présente en détail la méthode pour laquelle nous avons opté, à savoir la méthode  $3\omega$ . Elle est tout d'abord présentée dans version originelle proposée par D. G. Cahill pour caractériser des solides diélectriques. Partant d'une approche

---

électrique, le modèle thermique ainsi que les solutions analytiques associées sont établies. Nous introduisons notamment le concept de longueur de pénétration thermique, notion essentielle pour appréhender la méthode, qui permet d'établir plusieurs régimes thermiques de fonctionnement et d'estimer différents paramètres thermo-physiques. Ce chapitre se conclut par la présentation des résultats expérimentaux des mesures de conductivités thermiques, qui nous ont permis de valider le banc de mesure mis en place.

Les deux chapitres suivants visent à élargir le champ d'application de la méthode  $3\omega$ . Des nouvelles géométries et des nouveaux modèles thermiques sont présentés dans l'optique de caractériser avec la même méthode les liquides et les gaz. Un nouveau type de capteur est proposé. Sa fabrication utilise les techniques de la micro-électronique et offre de fait des perspectives intéressantes en termes de miniaturisation et d'intégration.

Enfin, le chapitre 5 est orienté vers les possibles applications de la méthode  $3\omega$  et vient illustrer le concept que nous proposons, à savoir d'utiliser la méthode de la conductivité thermique apparente que nous définirons au cours de ce travail, pour suivre l'évolution des procédés grâce aux variations de conductivité thermique. Trois applications sont proposées : tout d'abord la méthode est utilisée pour observer un changement d'état (solide/liquide). Ensuite, nous étudions une réaction de polymérisation, notamment l'influence de la température sur le temps de polymérisation. Finalement, nous initions un travail sur le suivi du procédé de fabrication des aérogels qui est un matériau super-isolant thermique.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'équipe « Micro-capteurs Thermo-mécaniques et Électronique Associée » (MITEA) sous la direction de M. Phillippe Combette. Cette équipe dirigée par M. Alain Giani s'est spécialisée dans la fabrication de micro-systèmes thermiques en s'appuyant sur son savoir-faire dans le domaine des matériaux élaborés en couches minces et en couches épaisses. Certains capteurs qu'elle développe, comme l'accéléromètre thermique à convection par exemple, font figure de référence au niveau international.

L'étude développée dans ce manuscrit présente la mise en place d'un banc de mesure pour la caractérisation des propriétés thermo-physiques, dans l'optique de proposer un outil permettant d'étudier les propriétés des couches minces et d'améliorer le design des micro-systèmes développés par l'équipe MITEA. Au cours de ce travail, de nouveaux concepts de capteurs ont été envisagés qui ont permis la caractérisation des fluides.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

# Chapitre 1

## Mesure des propriétés thermo-physiques de la matière

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Transferts de chaleur : généralités</b>	<b>5</b>
1.1.1	Introduction	5
1.1.2	Propriétés thermiques des matériaux	9
<b>1.2</b>	<b>Métrologie thermique</b>	<b>12</b>
1.2.1	Approche générale	12
1.2.2	Méthodes en régime permanent	13
1.2.3	Méthodes en régime quasi-établi	17
1.2.4	Méthodes en régime variable	23
1.2.5	Choix d'une méthode	25
<b>1.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>26</b>

---

Ce chapitre a pour objectif de préparer le lecteur aux problématiques liées à la mesure de propriétés thermo-physiques. Dans un premier temps, les bases du transfert de chaleur seront posées de manière à introduire le vocabulaire et les notations. Dans un second temps, un état de l'art sur la métrologie thermique sera présenté au sein duquel les principales méthodes de mesure seront détaillées.

## 1.1 Transferts de chaleur : généralités

### 1.1.1 Introduction

La thermique est le domaine de la physique qui étudie les échanges, la génération ou le stockage d'énergie thermique dans un système, lesquels dans certains cas peuvent s'accompagner de transformations au niveau de la matière. Les transferts de chaleur sont la conséquence d'une différence de température au sein d'un système. Aussi, la mesure de la température est la mesure de base de cette science. La température est une grandeur d'état intensive qui, au sens thermodynamique, reflète l'entropie d'un système.

# 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

Elle est l'une des caractéristiques, à l'instar de la pression ou du volume, qui détermine un système à l'équilibre thermodynamique. Elle donne une vision macroscopique des interactions entre particules : vibrations entre atomes et molécules dans les solides, agitation moléculaire dans les liquides et les gaz.

Les propriétés physiques de la matière régissent les transferts thermiques au sein de tout système. Un système hors équilibre tendra toujours à regagner une position d'équilibre entraînant des échanges d'énergie thermique (flux de chaleur), pouvant s'accompagner de transferts de masse et de changements d'état. Il existe trois grandes familles de phénomènes physiques qui décrivent les échanges thermiques : la conduction thermique, la convection thermique et le rayonnement.

## 1.1.1.1 Conduction thermique

La conduction thermique est le mode de transfert de chaleur qui prédomine dans les solides. Lorsqu'un gradient de température existe au sein d'un système, le retour à l'équilibre se traduit par une uniformisation de la température : la chaleur se propage par contact (ou de proche en proche) au sein de la matière. La conduction dans les solides a été décrite pour la première fois par Joseph Fourier en 1822 dans son traité intitulé « Théorie Analytique de la Chaleur » [9]. Cette théorie est aujourd'hui connue comme la loi de Fourier et s'écrit :

$$\vec{\phi} = -\lambda \nabla T \quad (1.1)$$

où  $\vec{\phi}$  est le flux de chaleur,  $\lambda$  la conductivité thermique (si le milieu est anisotrope, une conductivité thermique est définie dans chaque direction de l'espace) et  $T$  la température. Le symbole  $\nabla$  correspond à l'opérateur mathématique Nabla.

Cette équation indique que le flux de chaleur est proportionnel à la conductivité thermique du matériau ainsi qu'au gradient de température. Le signe « moins » décrit le fait que le flux de chaleur s'établit des hautes températures vers les basses. La conservation de l'énergie au sein du système, donnée par le premier principe de la thermodynamique, débouche sur une équation générale appelée **équation de la chaleur** qui gouverne les phénomènes de conduction thermique au sein de la matière [10].

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q \quad (1.2)$$

où  $\rho$  est la masse volumique en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $c_p$  la chaleur spécifique massique à pression constante en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $Q$  un terme de production d'énergie volumique en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Cette dernière équation correspond au cas général de conduction thermique dans un matériau anisotrope avec création d'énergie. Cependant, dans la majorité des cas et on s'y cantonnera tout au long de ce travail, le milieu sera supposé homogène et isotrope. En absence de production d'énergie, l'équation précédente revêt alors une forme beaucoup plus familière :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T \quad (1.3)$$

Cette équation de **diffusion** est le point de départ de l'analyse d'un problème de conduction thermique. Associée à des conditions aux limites et à des conditions initiales, elle donne l'évolution temporelle et la répartition spatiale de la température dans le milieu en fonction de ses propriétés thermo-physiques.

### 1.1.1.2 Convection thermique

La convection thermique est le mode de transfert thermique qui a lieu préférentiellement dans les fluides. Il en existe deux types : la convection thermique dite naturelle et la convection thermique forcée. Cette notion est souvent associée à des transferts de chaleur ayant lieu à l'interface entre un solide et un fluide. Deux zones sont à distinguer dans le fluide : la fine couche de fluide directement en contact avec le solide, dont la vitesse est proche de zéro « hypothèse de vitesse nulle aux parois », appelée couche limite, et le reste du fluide où les transferts thermiques sont gouvernés par le régime d'écoulement de ce dernier.

#### ▷ Convection thermique naturelle

Lorsqu'un système fluide est soumis à un gradient de température, les variations locales de la température entraînent une modification à petite échelle de la masse volumique. L'effet du champ de pesanteur sur les régions de densité différente engendre une force motrice volumique (poussée d'Archimède) qui met en mouvement le fluide. Les forces de frottement au sein de ce dernier (viscosité) s'opposent à ce phénomène. Les fluides, en fonction de leurs propriétés mécaniques et thermiques, sont donc plus ou moins sensibles au phénomène de convection naturelle. Le nombre de Grashof (Gr) est un nombre sans dimension qui initialement décrit le phénomène de convection dans la couche limite d'un fluide au repos en contact avec une plaque ayant une température différente [11]. De façon plus générale, le nombre de Grashof permet de caractériser les échanges thermiques dus à la convection naturelle dans le fluide en faisant le rapport des forces gravitationnelles sur les forces de viscosité (forces en présence lorsqu'on étudie la convection naturelle) [12].

$$\text{Gr} = \frac{g \rho^2 \beta \Delta T L_c^3}{\mu^2} \quad (1.4)$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta T$  la différence de température à laquelle est soumis le fluide en K,  $L_c$  la longueur caractéristique du problème en mètre,  $\beta$  est la dilatation thermique en  $\text{K}^{-1}$ ,  $\rho$  la masse volumique en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide en Pa·s.

Pour donner quelques ordres de grandeur, la limite entre le régime laminaire et le régime turbulent dans la couche limite d'un fluide en contact d'une plaque se situe à des nombres de Grashof de l'ordre de  $10^8 - 10^9$  [11]. Cependant pour des problèmes mettant en jeu des différences de température relativement faibles et des dimensions en dessous du centimètre, les nombres de Grashof sont très petits : on peut alors supposer que les

# 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

transferts thermiques liés à la convection naturelle sont négligeables et que, bien qu'on soit en présence d'un fluide les transferts thermiques sont gouvernés par la conduction thermique. Les applications numériques, tout au long de ce travail, seront précédées du sigle A.N. :

..... A.N. ....

$g = 9,81 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $\Delta T = 5 \text{ K}$  ;  $L_c = 10^{-2} \text{ m}$  ; à  $298 \text{ K}$

air :  $\beta \approx \frac{1}{T} = 3,36 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  dans l'approximation « gaz parfaits » ;  $\mu = 18 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

$$\text{Gr}_{air} = \frac{9,81 \times (1,2)^2 \times 3,36 \times 10^{-3} \times 5 \times (10^{-2})^3}{(18 \times 10^{-6})^2} \approx 732$$

eau :  $\beta = 207 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;  $\mu = 890 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

$$\text{Gr}_{eau} = \frac{9,81 \times (997)^2 \times 207 \times 10^{-6} \times 5 \times (10^{-2})^3}{(890 \times 10^{-6})^2} \approx 1,2 \times 10^4$$

.....

## ▷ Convection thermique forcée

On parle de convection forcée lorsque le mouvement du fluide est engendré par l'action d'une force extérieure. Les transferts thermiques sont la conséquence du mouvement du fluide plus que de la différence de température. Ce phénomène est très souvent utilisé dans les échangeurs thermiques car il permet de véhiculer des quantités de chaleur beaucoup plus importantes que par conduction thermique dans les milieux fluides.

### 1.1.1.3 Rayonnement

Le rayonnement est une forme particulière de transfert thermique car, contrairement aux deux citées précédemment, il ne nécessite pas de matière. En effet, l'énergie thermique ne diffuse plus grâce à des porteurs (« gaz » d'électrons pour les solides ou particules de matière pour les fluides) mais se propage sous la forme d'une onde électromagnétique, similaire au rayonnement lumineux. Le rayonnement thermique peut donc avoir lieu dans le vide et joue notamment un rôle prépondérant pour le rayonnement cosmique mais aussi pour les applications mettant en jeu de très hautes températures.

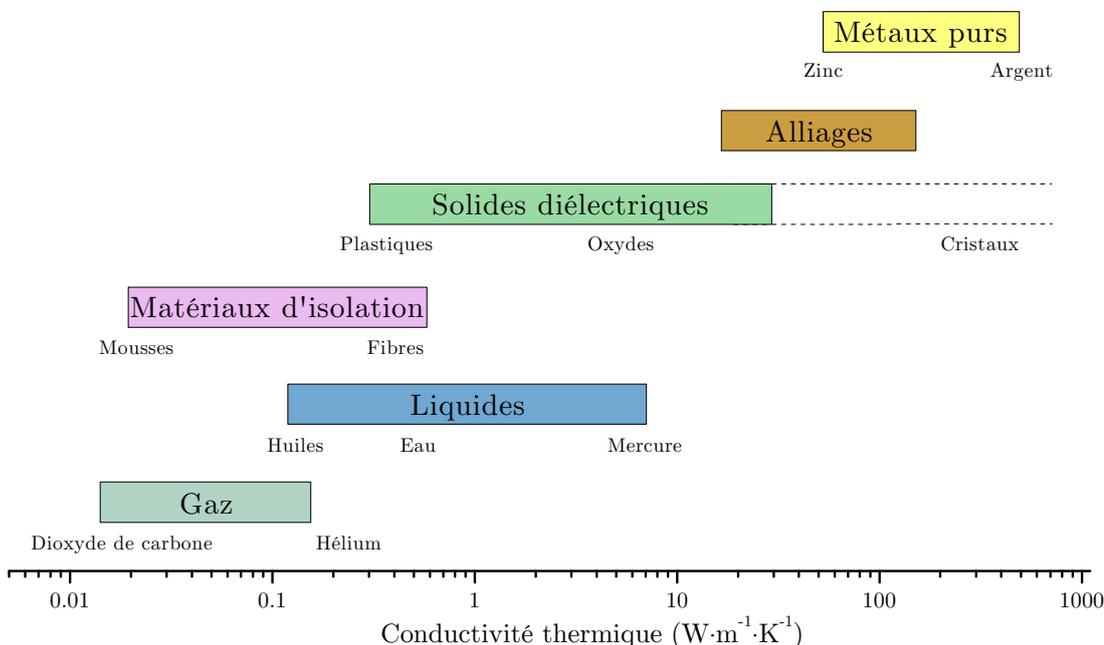
En réalité, les transferts thermiques sont souvent une combinaison de ces trois formes de transferts. Cependant, en fonction de l'état de la matière et des conditions expérimentales, une des formes sera toujours favorisée. Dans notre étude, le point de départ sera toujours l'équation de la chaleur, ce qui suppose que les transferts thermiques sont gouvernés par la conduction thermique. Les deux autres formes seront négligées et considérées comme des perturbations entraînant des déviations par rapport aux modèles étudiés.

### 1.1.2 Propriétés thermiques des matériaux

Les propriétés thermo-physiques des matériaux sont des paramètres essentiels. Ils décrivent le comportement des matériaux soumis à des transferts thermiques (conductivité thermique, diffusivité thermique, émissivité thermique) mais aussi leur capacité à stocker ou à transformer de l'énergie contribuant soit à élever la température du matériau soit à sa transformation (capacité massique, enthalpie de changement d'état, coefficient de dilatation thermique). Ces paramètres dépendent généralement de la nature du matériau (homogénéité, anisotropie) et bien évidemment de la température. Dans la suite de cette section, les paramètres propres à la conduction thermique seront détaillés.

#### 1.1.2.1 Conductivité thermique et résistance thermique

La conductivité thermique notée  $\lambda$  s'exprime en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et correspond au flux de chaleur traversant un mètre de matériau soumis à un écart de température de 1 kelvin entre la face entrante et la face sortante. Plus la conductivité thermique est grande, plus le matériau sera un bon conducteur de la chaleur. Le schéma 1.1 illustre les valeurs de conductivité thermique pour différents matériaux et divers états de la matière dans des conditions normales de température et de pression.



**FIGURE 1.1 : Ordres de grandeur pour les conductivités thermiques de la matière** - Schéma illustrant les ordres de grandeur pour la conductivité thermique de la matière sous ses différentes formes pour des conditions normales de température et de pression, illustration adaptée de [10].

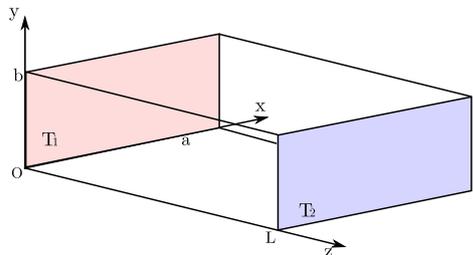
## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

Le concept de résistance thermique est intéressant car il met en exergue l'analogie qui existe entre la conduction thermique et la conduction électrique. En effet, il est possible de définir la résistance thermique (de conduction) comme le rapport entre l'écart de température (analogue à la tension) et le flux (analogue au courant) engendré par cet écart de température.

$$R_{\text{th}} = \frac{\Delta T}{\phi} \quad (1.5)$$

En prenant l'exemple d'un barreau de matériau de conductivité thermique  $\lambda$ , de longueur  $L$  et de section  $S = a \times b$ , auquel une différence de température  $\Delta T = T_2 - T_1$  est appliquée, la résolution de l'équation de la chaleur en régime permanent au vu de la symétrie du problème devient :



$$\begin{cases} \nabla^2 T(z) &= 0 \\ T(z=0) &= T_1 \quad (x, y) \in [0..a] \times [0..b] \\ T(z=L) &= T_2 \quad (x, y) \in [0..a] \times [0..b] \end{cases}$$

La résolution de cette dernière équation permet d'écrire l'expression de la température. Celle du flux thermique est donnée par la loi de Fourier. Finalement, la résistance thermique s'écrit :

$$T(z) = \frac{(T_2 - T_1)}{L} z + T_1 \quad \text{et} \quad \phi = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \times S = \frac{\lambda S \Delta T}{L}$$

$$R_{\text{th}} = \frac{L}{\lambda S}$$

La résistance thermique s'exprime donc seulement en fonction de la conductivité et des facteurs géométriques de façon tout à fait analogue à la résistance électrique. En découle un formalisme identique très utile pour traiter des problèmes complexes où les éléments thermiques sont discrétisés et placés en parallèle ou en série.

### 1.1.2.2 Capacité thermique massique

La capacité thermique massique notée  $C$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Elle traduit l'aptitude d'un matériau à absorber de la chaleur et à s'échauffer et intervient dans les problèmes thermiques instationnaires.

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

Dans la littérature, deux termes renvoient à la capacité thermique massique : capacité thermique massique dite à pression constante ou à volume constant. Ces termes décrivent le processus mis en œuvre au cours de la mesure. Dans notre étude, nous nous référerons à la capacité thermique massique à pression constante, notée  $C_p$ .

### 1.1.2.3 Autres paramètres d'intérêt

Il existe toute une palette de propriétés thermiques permettant de mieux s'adapter aux problèmes posés. Ces paramètres découlent souvent des deux cités précédemment. Pour citer quelques exemples :

#### ▷ Effusivité thermique

Notée  $e$ , elle s'exprime en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}\cdot\text{K}^{-1}$ . Elle traduit l'aptitude d'un matériau à absorber de la chaleur du milieu environnant. C'est donc la contribution de deux phénomènes à savoir d'une part la conduction thermique  $\lambda$  et d'autre part le stockage de l'énergie  $C_p$  : plus la conductivité thermique est grande, plus l'apport de chaleur du milieu environnant vers le matériau sera important. En outre, plus la capacité thermique à pression constante est grande, moins la chaleur emmagasinée contribuera à l'élévation de la température et laissera la possibilité d'en accumuler d'autant plus. L'effusivité thermique s'exprime alors de la façon suivante :

$$e = \sqrt{\lambda(\rho C_p)}$$

Ce paramètre intervient notamment lors de la mise en contact de deux matériaux ayant des températures différentes. La température dite « de contact » s'exprime directement en fonction de la température des deux corps et de leur effusivité respective.

#### ▷ Diffusivité thermique

La diffusivité thermique notée  $D$  est, comme son nom l'indique, un coefficient de diffusion qui intervient directement dans l'équation de la chaleur. Elle s'exprime de fait en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  et décrit la rapidité avec laquelle la chaleur se transmet dans le matériau. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$D = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

Elle donne notamment le temps caractéristique de diffusion en fonction de la longueur caractéristique de diffusion et vice versa.

$$D = \frac{[L_c]^2}{[t_c]} \implies \begin{cases} L_c = \sqrt{D \times t_c} \\ t_c = \frac{L_c^2}{D} \end{cases}$$

# 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

Il existe d'autres paramètres thermiques incontournables quand on traite des problèmes de convection ou de rayonnement, ce qui ne sera pas le cas dans cette étude. Nous citons les principaux à titre indicatif : émissivité thermique, coefficient d'échange convectif. Pour plus d'informations, nous renvoyons le lecteur vers la référence [10] qui présente dans le détail ces propriétés.

## 1.2 Métrologie thermique

### 1.2.1 Approche générale

La mesure des propriétés thermiques (liées à la conduction thermique) est toujours un sujet d'actualité. L'apparition de nouvelles normes environnementales en France pour l'efficacité énergétique et l'isolation thermique des bâtiments neufs (RT, RT 2005, RT 2012) [13], le développement de nouveaux matériaux ayant des propriétés thermiques intéressantes comme la dissipation de chaleur pour les circuits électroniques nous invite à adapter et à améliorer les méthodes de mesure de ces propriétés thermo-physiques.

Dans cette section, nous donnerons un aperçu des différentes techniques et méthodes existantes dédiées à la mesure de propriétés thermiques. Ce panorama ne sera pas exhaustif car le nombre de méthodes existantes et documentées dans la littérature est trop important. Toutefois, nous référençons un certain nombre d'entre elles, afin d'illustrer la richesse de cette problématique :

- ▷ méthode de la plaque chaude gardée
- ▷ méthode de sonde thermique (bifilaire, trifilaire, sphérique)
- ▷ méthode de plan chaud
- ▷ méthode du fil chaud
- ▷ méthode de l'onde convergente
- ▷ photo-thermie impulsionnelle et méthode flash
- ▷ méthode calorimétrique
- ▷ méthode de l'ailette (droite et cylindrique)
- ▷ méthode de la thermo-réfectance pompe-sonde

Dans l'optique de ce travail, nous nous limiterons aux méthodes les plus utilisées de nos jours, dans l'industrie ou dans les laboratoires de recherche. L'objectif est de faire apparaître les différentes classes de méthodes existantes, leur domaine d'application et leurs possibles limitations.

En termes de méthode, il est nécessaire d'envisager les différentes options qui s'offrent à un chercheur ou à un industriel souhaitant développer un instrument dédié à la mesure de propriétés thermiques. Le point de départ sera toujours l'équation de la chaleur, eq.1.3. De là, un modèle souvent idéal sera considéré, à savoir : une géométrie, des conditions aux limites, des conditions initiales et sans doute des hypothèses de travail (souvent simplificatrices). Une résolution de cette équation donne la répartition de la température et l'évolution temporelle dans le cas instationnaire. Une solution analytique

ou numérique est établie à partir du modèle théorique et sera confrontée aux mesures expérimentales de manière à extraire les paramètres d'intérêt.

Les nombreuses méthodes qui découlent de cette approche générale peuvent être classées selon quatre critères regroupés dans le Tableau 1.1, page 13. Néanmoins, le critère sur lequel l'accent sera mis est celui du régime thermique qui engendre trois grandes familles de méthodes : les méthodes en régime permanent ou stationnaire, celles en régime quasi-établi et pour finir celles en régime variable [14]. Dans la suite de ce chapitre, des méthodes appartenant à chaque famille sont présentées de manière à se familiariser avec les différents aspects de la métrologie thermique.

Géométrie	Régime thermique	Nbre de capteurs / points de mesure	Type de mesure
demi-espace	permanent	1 point	absolue
cylindre	quasi-établie	2 points	différentielle
sphère	variable	n points	

**TABLEAU 1.1 :** Critères permettant de distinguer les classes de méthodes dédiées à la caractérisation thermique.

### 1.2.2 Méthodes en régime permanent

De façon générale, les méthodes en régime permanent se basent sur un modèle unidirectionnel et stationnaire : on s'affranchit de la dépendance temporelle présente dans l'équation de la chaleur en partant du principe que le système a atteint une situation d'équilibre. Le flux thermique (constant) ainsi que la différence de température engendrée dans le système sont mesurés afin de calculer la résistance thermique de l'échantillon. Des géométries particulières sont choisies permettant de considérer le problème comme unidirectionnel. De cette manière, il est possible d'aboutir à une expression analytique pour la résistance thermique, expression faisant intervenir la conductivité thermique et des facteurs géométriques. La conductivité thermique est alors déduite de cette dernière.

#### 1.2.2.1 Méthode de la plaque chaude gardée

La méthode de la plaque chaude gardée est la méthode stationnaire la plus utilisée pour mesurer la conductivité thermique des isolants ( $\lambda < 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [15, 16]. Elle est notamment employée pour la mesure de propriétés thermiques des matériaux isolants utilisés dans le bâtiment et a donné lieu à des certifications : ISO 8302 et EN 1946-2 [17]. Le principe de la méthode est illustré sur la Figure 1.2, page 14. Un flux de chaleur constant  $\phi$ , obtenu par effet Joule (dissipation d'un courant électrique dans une résistance), est imposé au niveau de la plaque chaude de surface  $S$ . La moitié de ce flux ( $\phi/2$ ) va diffuser dans les échantillons à caractériser, situés de part et d'autre de la plaque chaude. La température est mesurée au niveau de la plaque chaude et de la

## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

plaque froide. L'écart entre ces deux températures permet de remonter à la conductivité thermique de l'échantillon.

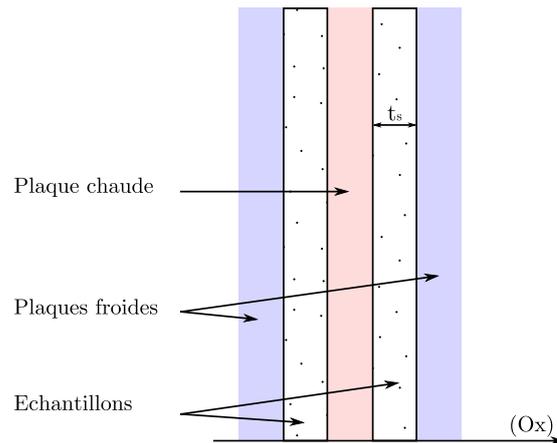
En prenant l'origine au niveau du contact entre la plaque chaude et l'échantillon de droite sur la Figure 1.2.  $t_s$  est l'épaisseur de l'échantillon. On obtient le résultat suivant :

$$\begin{cases} \nabla^2 T(x) = 0 \\ T(0) = T_c \quad \text{et} \quad T(t_s) = T_f \end{cases}$$

$$T(x) = T_c + \frac{(T_f - T_c)}{t_s} x$$

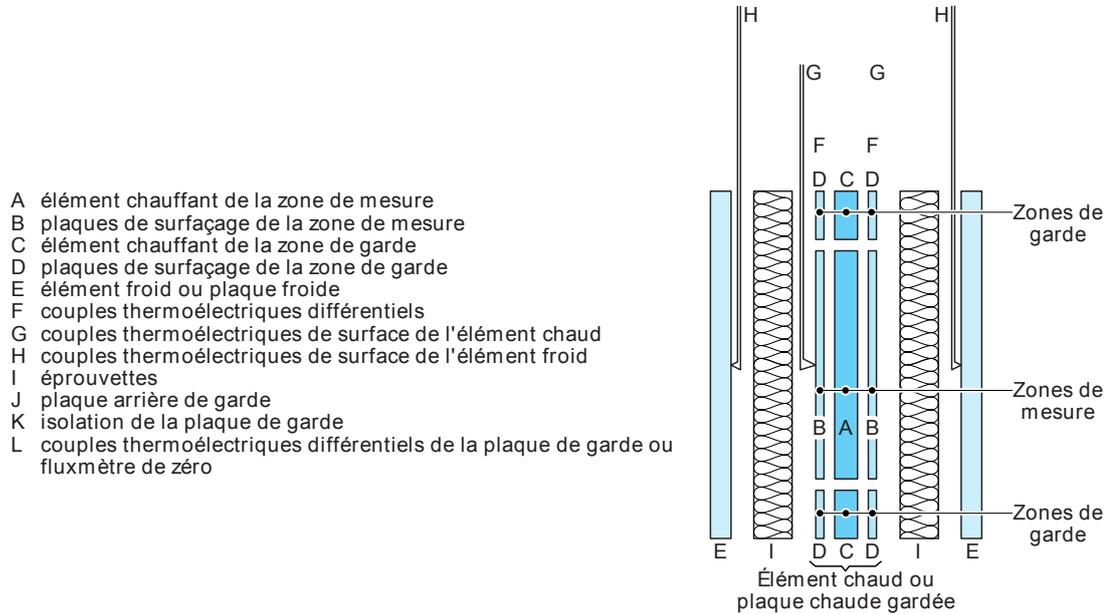
$$\frac{\phi}{2} = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda \Delta T S}{t_s}$$

$$\lambda = \frac{\phi t_s}{2S \Delta T}$$



**FIGURE 1.2 : Plaque chaude gardée** - Schéma de principe pour la méthode de la plaque chaude gardée.

Les sources de déviations sont souvent inhérentes aux hypothèses simplificatrices utilisées pour le modèle. Dans le cas de la méthode de la plaque chaude, le modèle est supposé unidirectionnel, dans la direction normale aux plaques. Expérimentalement, la dimension finie des plaques crée des effets de bords [18]. Pour limiter dans la mesure du possible le flux de chaleur longitudinal, un anneau de garde est ajouté autour de l'élément chauffant, cf. Figure 1.3, page 15. Une bande d'air vient ainsi séparer la zone de garde de la zone de mesure. Une mesure différentielle de température permet de s'assurer que la différence de température entre l'élément chauffant de la zone de garde et celui de la zone de mesure est aussi faible que possible. De cette manière, les flux de chaleur longitudinaux sont minimisés et l'énergie dissipée par effet Joule dans la zone de mesure sert uniquement à établir le gradient thermique dans l'échantillon.



**FIGURE 1.3 : Plaque chaude gardée** - Illustration adaptée de la revue *Techniques de l'ingénieur* [19], détaillant les éléments constitutifs d'un instrument à plaques chaudes gardées.

La popularité de la méthode de la plaque chaude gardée vient de sa simplicité d'une part et de sa précision d'autre part. Les conductivités thermiques de matériaux isolants mesurées avec cette méthode sont données avec une incertitude relative de 5 %, l'incertitude estimée dans la littérature est inférieure à 3,5 % [20].

### 1.2.2.2 Méthode dite à flux radial ou cellule à cylindres coaxiaux

Le principe de la méthode dite à flux radial est en de nombreux points similaire à celle présentée précédemment. La principale différence réside dans la géométrie du modèle, qui sera cylindrique [21]. Pour introduire la méthode, étudions la répartition de température dans un cylindre. Dans un système de coordonnées cylindriques l'équation de la chaleur en régime stationnaire devient :

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (1.6)$$

Au vu de la géométrie, et en considérant le cylindre infini, le problème devient unidimensionnel :  $T(r, \theta, x) = T(r)$ . L'équation précédente s'écrit alors :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$$

## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

On en déduit ainsi la répartition de la température pour les problèmes stationnaires à géométrie cylindrique (sans création de chaleur), où  $a$  et  $b$  sont des constantes déterminées par les conditions limites du problème.

$$T(r) = a \ln(r) + b$$

Dans le modèle à flux radial, on considère un cylindre de longueur  $L$  traversé radialement par un flux constant  $\phi$ . Le flux traversant l'isotherme situé à une distance  $r$  s'écrit d'après la loi de Fourier :

$$\phi = A(r) \times -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -2\pi r L \lambda \frac{dT}{dr}$$

L'intégration de l'équation précédente entre les surfaces  $r = R_1$  et  $r = R_2$  revient à écrire la conservation du flux de chaleur et s'écrit :

$$\int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-2\pi L \lambda}{\phi} dT$$

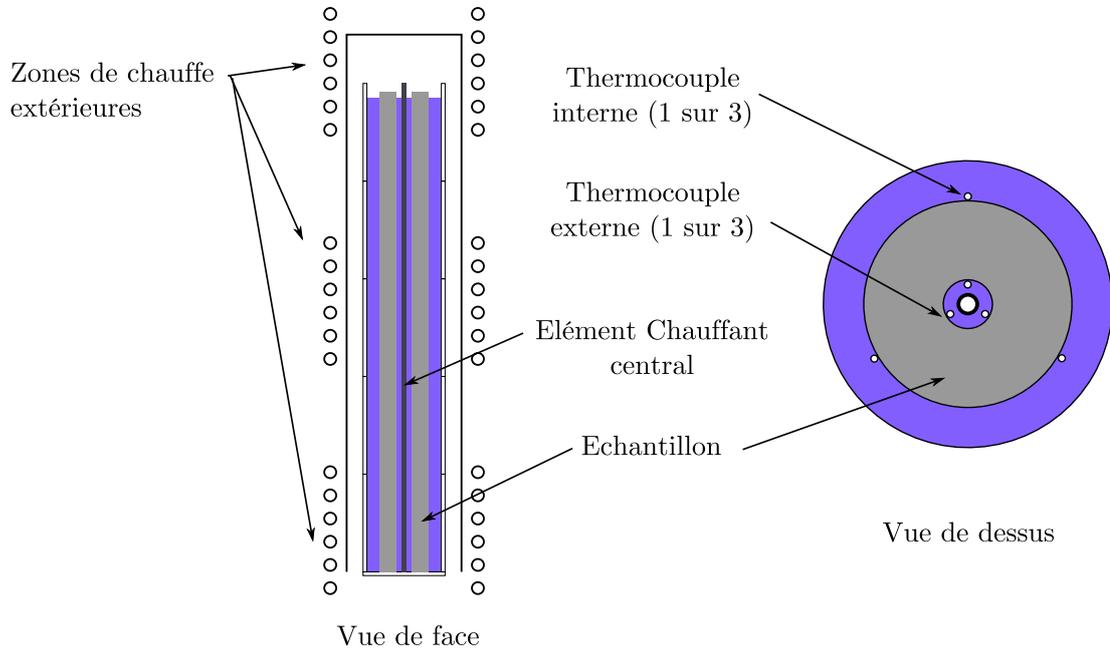
Cela permet finalement d'obtenir une équation qui exprime la conductivité thermique en fonction du flux thermique imposé, des températures de surfaces et des paramètres géométriques :

$$\lambda = \frac{\phi \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi L(T_1 - T_2)}$$

Une cellule à flux radial, comme illustré Figure 1.4, page 17, se compose de deux cylindres coaxiaux : le premier tube cylindrique englobe l'ensemble des autres éléments et joue le rôle de four permettant d'effectuer des mesures de conductivité thermique en fonction de la température. A l'intérieur se trouve un deuxième cylindre parcouru par un conducteur métallique qui servira de source chaude. Le flux thermique est donné par la puissance électrique dissipée par effet Joule dans le conducteur. L'échantillon à caractériser sera introduit dans la partie intermédiaire.

Plusieurs types d'échantillons peuvent être caractérisés grâce à ce type d'instrument. Initialement les liquides et les gaz ont été étudiés [21, 22], mais par la suite des échantillons sous formes de fibres, de particules ou encore des solides ayant été convenablement usinés ont également été caractérisés. Ce type d'instrument a un réel intérêt dans la mesure où il permet de caractériser les matériaux utilisés pour l'isolation des conduites et tuyaux [23].

Des capteurs de températures, thermocouples par exemple, sont placés le long de l'échantillon et sur ses faces internes et externes afin de mesurer le gradient de température d'une part et pour s'assurer que la température est constante le long de l'axe central d'autre part. Ces capteurs sont soit insérés par des ouvertures percées dans les différents cylindres, soit insérés en même temps que l'échantillon. Un dispositif de garde peut ici aussi être envisagé. Toutefois, la difficulté à positionner les capteurs de température fait sans doute préférer la méthode de la plaque chaude gardée.



**FIGURE 1.4 : Instrument de mesure basé sur la méthode du flux radial -** Illustration adaptée de *Thermal Analysis of materials* [24], détaillant les éléments constitutifs d'un instrument à flux radial.

En outre, le principal inconvénient rencontré lorsqu'on utilise cette méthode est comme pour la plupart des méthodes stationnaires le temps d'attente relativement long avant de pouvoir effectuer une mesure. En effet, par principe, il est nécessaire d'atteindre la condition d'équilibre (régime permanent) pour pouvoir procéder à la mesure. Dans le cas d'échantillons très isolants ou d'épaisseurs importantes (grande résistance thermique), ce temps se compte en heures voire en jours.

### 1.2.3 Méthodes en régime quasi-établi

Les méthodes en régime quasi-établi sont dépendantes du temps. Par ailleurs, elles permettent, contrairement aux méthodes en régime permanent, d'évaluer des paramètres comme la diffusivité thermique et la capacité thermique.

Pour une mesure en régime quasi-établi, le système est initialement au repos (à l'équilibre thermique) avant d'être perturbé par un flux de chaleur constant. Une équation caractéristique (obtenue à partir de l'équation de la chaleur) décrit les variations de température en fonction du temps (thermogramme) pour le système évoluant vers un nouvel état d'équilibre. Les propriétés thermo-physiques peuvent être déduites grâce à cette évolution temporelle de la température.

# 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

## 1.2.3.1 Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est aujourd'hui la méthode de référence pour la mesure de conductivité thermique des liquides et des gaz [25, 26]. Cette méthode a été initialement introduite pour des mesures sur les liquides non conducteurs mais a progressivement été adaptée pour la caractérisation de liquides en général, de gaz et même de solides [27, 28].

Pour la méthode du fil chaud, la source de chaleur se présente idéalement comme une source linéaire, infiniment longue, ayant une capacité thermique nulle et une conductivité thermique infinie [29]. Cette source idéale est immergée dans le milieu que l'on souhaite caractériser (fluide ou solide) initialement au repos à une température  $T_0$ .

Comme dans l'exemple précédent, des considérations de symétrie rendent le problème unidimensionnel et l'utilisation des coordonnées cylindriques s'avère particulièrement adaptée. La perturbation thermique vient imposer un flux de chaleur linéique constant  $\phi$  (représentée mathématiquement par une fonction de Heaviside). Les variations de température à une distance  $r$  de l'axe de la source de chaleur sont données par :

$$\Delta T(r, t) = T(r, t) - T_0$$

où  $\Delta T(r, t)$  est obtenu en résolvant l'équation de la chaleur avec les conditions initiales et les conditions aux limites décrites ci-dessous :

$$\frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial r} \right)$$

$$\begin{cases} t \leq 0, & \Delta T(r, t) = 0 \\ t > 0, & \lim_{r \rightarrow +\infty} \Delta T(r, t) = 0 \\ t > 0, & \lim_{r \rightarrow +\infty} r \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial r} = -\frac{\phi}{2\pi\lambda} \end{cases}$$

La résolution de ce problème se fait en utilisant la transformée de Laplace ainsi que le théorème de convolution [30]. La solution prend la forme suivante :

$$\Delta T(r, t) = -\frac{\phi}{4\pi\lambda} E_1 \left( \frac{r^2}{4Dt} \right) \quad (1.7)$$

où la fonction  $E_1$  est la fonction exponentielle intégrale<sup>1</sup> définie de la façon suivante :

$$E_1(x) = \int_{-\infty}^x \frac{\exp(-y)}{y} dy = -\gamma - \ln(x) + x + o(x^2)$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler :  $\gamma = 0,5772\dots$ . On note  $\chi = \exp(\gamma)$ .

Cette expression analytique de l'évolution de la température à une distance  $r$  du fil chaud se linéarise dans le cas où  $r^2/4\lambda D \ll 1$ . Admettons que la source de chaleur soit

---

1. Wolfram Mathematica : <http://mathworld.wolfram.com/ExponentialIntegral.html>

un fil de rayon  $r_0$ , sa variation de température (en supposant la température uniforme dans le fil) est donnée par l'équation :

$$\Delta T(r_0, t) = \frac{\phi}{4\pi\lambda} \left[ \ln\left(\frac{4\chi Dt}{r_0^2}\right) + \frac{r_0^2}{4Dt} + \dots \right]$$

En choisissant avec soin le diamètre du fil chaud  $r_0$  (aussi petit que possible), le premier terme de l'expression précédente sera prédominant et ce aussi longtemps que  $r_0$  restera négligeable devant la longueur de diffusion  $\sqrt{Dt}$ .

..... A.N. ....

Prenons  $r_0=200 \mu\text{m}$ ,  $D = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t = 10 \text{ s}$  :

$$\left[ \frac{r_0^2}{4Dt} \right] / \left[ \ln\left(\frac{4\chi Dt}{r_0^2}\right) \right] \approx \frac{10^{-3}}{7,48} < 0,001$$

.....

L'équation caractéristique du problème du fil chaud est alors donnée par :

$$\Delta T(r_0, t) = \frac{\phi}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4\chi Dt}{r_0^2}\right)$$

Il est possible de remonter à la conductivité thermique de l'échantillon en traçant la variation de température du fil chaud au cours du temps, en fonction de  $\ln(t)$  pour être plus précis. La courbe obtenue représente une droite dont la pente donne accès à la conductivité thermique. Il est à noter que la connaissance du diamètre du fil chaud n'est pas nécessaire, cependant il doit être choisi de manière à ce que l'équation 1.7 soit linéarisable et que le thermogramme  $\Delta T = f(\ln(t))$  soit une fonction linéaire.

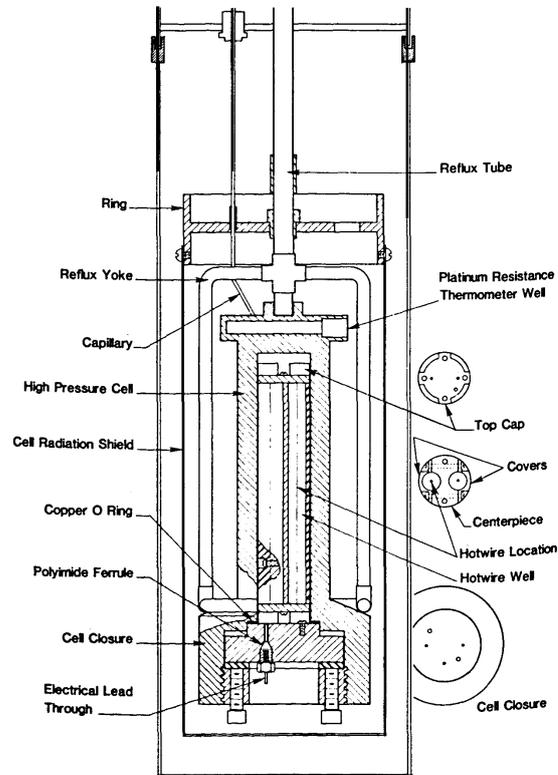
En pratique, une cellule à fil chaud se compose d'une chambre entourée d'un dispositif de chauffage sur laquelle viennent se faire les connexions nécessaires à l'introduction des fluides. Le fil d'un diamètre d'une dizaine de microns est suspendu à la partie supérieure refermant la chambre. Un poids est attaché à l'autre extrémité et assure la linéarité du fil par gravité. Des boucles métalliques permettent d'assurer les connexions électriques aux extrémités du fil. L'ensemble de la cellule est hermétique de manière à pouvoir travailler avec des gaz et à haute pression. La Figure 1.5, page 20, donne un exemple de réalisation.

Parmi les sources de déviation que l'on peut citer viennent en premier lieu les limites géométriques de l'instrument.

D'une part la source considérée dans le modèle comme idéale ne l'est pas en réalité : le fil est de longueur finie et possède une capacité thermique et une conductivité thermique

## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

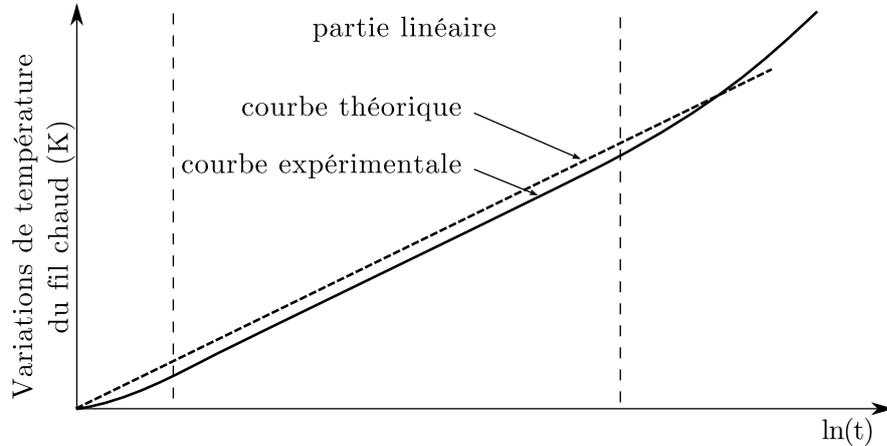
---



**FIGURE 1.5 : Dessin technique représentant la mise en œuvre d'une cellule à fil chaud** - Dessin illustrant une cellule à fil chaud destinée à des applications hautes pressions [25].

finie. En conséquence la température le long du fil ne sera pas homogène en raison des effets de bord. Des solutions technologiques ont cependant été envisagées avec des mesures 4 fils ou des cellules à deux fils de longueurs différentes visant à s'affranchir de ces effets [27]. De plus, le fil ne se mettra pas instantanément en température : une partie de l'énergie électrique dissipée viendra d'abord échauffer le fil avant de diffuser dans le milieu par conduction.

D'autre part le milieu entourant la source de chaleur est supposé infini. Cette hypothèse n'est en réalité pas réalisée. En effet, lorsque la longueur de diffusion thermique deviendra comparable au rayon de la cellule, les parois isolantes de l'instrument limiteront les transferts thermiques entraînant un échauffement global de la cellule. Ces différents phénomènes s'observent expérimentalement. Sur la Figure 1.6, page 21, ont été tracées la relation théorique de la variation de température et une courbe représentant les données expérimentales obtenues avec une cellule à fil chaud. On observe trois régimes sur la courbe expérimentale. Dans la première partie, la température mesurée est en deçà de la température attendue, conséquence de la mise en température du fil.



**FIGURE 1.6 : Comparaison des thermogrammes expérimental et théorique pour la méthode du fil chaud** - Graphe comparant la courbe expérimentale obtenue par la méthode du fil chaud à la courbe attendue d'après le modèle théorique.

La seconde partie est dite linéaire : c'est celle qui contient l'information exploitable, à savoir la pente de la droite, qui donne accès à la conductivité thermique. Pour finir, on retrouve une dernière partie où la température passe au dessus de celle attendue, du fait des limites finies de la cellule.

Une deuxième source possible de déviations est l'intervention de phénomènes de transports thermiques autres que la conduction. En effet, lorsque que le milieu étudié est un fluide, les phénomènes de convection peuvent entrer en jeu. Les phénomènes de rayonnement thermique pourraient également être mis en cause. Toutefois, à condition de travailler avec des gradients de température suffisamment petits, ces effets peuvent être considérés comme négligeables.

L'un des avantages des méthodes en régime quasi-établi comparées aux méthodes stationnaires est qu'elles offrent la possibilité de faire des mesures rapides et de suivre l'évolution des propriétés thermo-physiques au cours du temps. Par exemple, si l'on s'intéresse à des échantillons biologiques comme des aliments, leur conductivité thermique est souvent corrélée à leur teneur en eau. Cette dernière évolue fortement et plus ou moins rapidement avec le temps. L'utilisation d'une méthode stationnaire implique l'obtention d'une situation d'équilibre thermique avant de débiter la mesure, attente au cours laquelle les propriétés de l'échantillon auront évolué, retirant toute pertinence à la mesure.

De toute évidence, si cette méthode s'est imposée comme méthode de référence pour la caractérisation de la conductivité thermique, c'est qu'elle présente des avantages indéniables. En premier lieu, il convient de citer la précision des mesures avancée dans la littérature : les valeurs mesurées sont données avec une incertitude relative inférieure à

## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

2 % [25]. C'est l'une des seules méthodes qui permet d'avoir une telle précision. Pour obtenir ce type de performances, la fabrication d'une cellule à fil chaud nécessite un grand soin. L'étape délicate est la suspension d'un fil métallique extrêmement fin (diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ ) tout en conservant sa linéarité et en prenant les contacts électriques nécessaires au passage du courant.

Pour plus de détails concernant les techniques de mesure exposées jusqu'ici (plaque chaude gardée, cylindres coaxiaux, méthode du fil chaud) nous renvoyons le lecteur au dossier très complet publié par Bernard Le Neindre [19], dans la revue *Techniques de l'ingénieur* dédié à la mesure de conductivité thermique pour les liquides et les gaz.

### 1.2.3.2 Méthodes de contact : Sondes thermiques

Une manière simple d'apporter une perturbation à un corps initialement à l'équilibre est de le mettre directement en contact avec un corps à une température différente ou avec une source de chaleur (soit en le pressant mécaniquement contre le corps, soit en l'insérant entre deux corps identiques) [31]. Cette idée relativement simple a donné lieu au développement d'instruments appelés sondes thermiques qui, à défaut d'être extrêmement précises, présentent l'avantage d'être adaptables et facilement déplaçables [32]. Il est important de remarquer que dans le cadre des sondes thermiques, le contact thermique est le plus souvent assuré mécaniquement. En conséquence, l'apparition d'une résistance thermique dite de contact est souvent constatée, liée à l'emprisonnement d'une fine couche d'air entre les corps et aux défauts de surface. Des graisses thermiques peuvent être utilisées pour limiter ce phénomène. Plusieurs géométries ont été envisagées pour ce type de sonde : cylindrique, ce qui revient à traiter le problème du fil chaud, plane ou encore sphérique [33].

En guise d'illustration, une sonde thermique dite à « plan chaud » commercialisée par la société Thermoconcept<sup>1</sup> est présentée sur la Figure 1.7, page 23. La sonde à plan chaud suppose un transport thermique unidirectionnel : un flux de chaleur surfacique constant est imposé au centre d'un milieu supposé infini. La température est mesurée au niveau du plan source. L'équation caractéristique donnant l'évolution de la température en fonction du temps est la suivante [34] :

$$T(x = 0, t) = \phi \left[ R - \frac{C_s}{e^2} + \frac{2\sqrt{t}}{e\sqrt{\pi}} \right]$$

où  $R$  est la résistance thermique globale : résistance thermique de la sonde à laquelle s'ajoute la résistance thermique de contact,  $C_s$  est capacité thermique de la sonde et  $e$  l'effusivité thermique du milieu.

L'exploitation du thermogramme se fera de manière similaire à celle de la méthode du fil chaud : « aux temps longs ». La courbe  $T = f(\sqrt{t})$  présentera une partie linéaire permettant de remonter à l'effusivité thermique.

---

1. <http://www.thermoconcept-sarl.com>

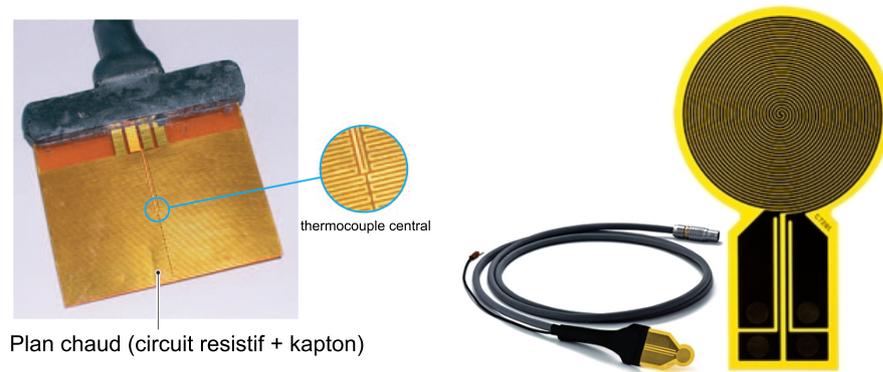
Les méthodes en régime quasi-établi avec la méthode du fil chaud font aujourd'hui partie des méthodes incontournables pour la caractérisation thermo-physique des matériaux. Elles permettent de mesurer les propriétés dynamiques du transfert de chaleur, à savoir diffusivité thermique et capacité calorifique.

### 1.2.4 Méthodes en régime variable

La dernière classe de méthodes de métrologie thermique est dite à régime variable. Les propriétés thermophysiques (diffusivité et effusivité thermique) sont déduites suite à une perturbation thermique contrôlée de l'échantillon. On recense trois catégories de perturbations :

- ▷ excitation périodique
- ▷ excitation impulsionnelle
- ▷ excitation aléatoire

La réponse thermique peut être suivie via l'évolution des émissions radiatives de l'échantillon, via les modifications provoquées sur le gaz qui environne l'échantillon ou directement par un suivi de la température. Ces mesures pourront être faites avec ou sans contact, en face avant ou en face arrière de l'échantillon.



**FIGURE 1.7 : Méthode du plan chaud : modèle et réalisation** - Illustration d'un dispositif réalisé et commercialisé par la société Thermoconcept mettant en œuvre la technique du plan chaud.

#### 1.2.4.1 Méthode « laser flash »

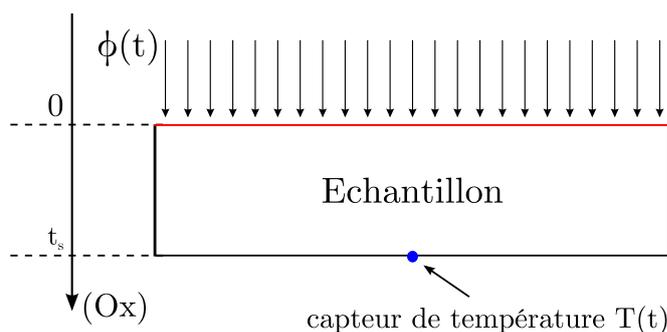
La méthode dite « flash » ou « laser flash » mesure la diffusivité thermique, qui, à condition de connaître la capacité calorifique et la masse volumique, permet de remonter à la conductivité thermique. C'est aujourd'hui la plus connue et la plus utilisée dans ce domaine. Cette méthode, initialement introduite en 1961 par Parker *et al* [35], a énormément évolué et évolue toujours dans les laboratoires de recherche afin de s'adapter aux besoins. Aujourd'hui, des applications industrielles (méthode de contrôle basée sur

## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

une mesure relative de diffusivité thermique) voient le jour permettant le contrôle non destructif de films (épaisseur, défaut de délaminage, ...).

Cette méthode est dite « impulsionnelle » car la perturbation qui vient déséquilibrer le système est une impulsion (représentée mathématiquement par une distribution de Dirac) de très courte durée. Cette impulsion fortement énergétique supposée infiniment courte vient perturber la face avant d'un échantillon se présentant souvent sous la forme d'un disque de faible épaisseur, *cf.* Figure 1.8. L'impulsion est générée grâce à un canon à électrons, un laser ou une lampe flash, ce qui a donné le nom à la méthode. Il est supposé que la chaleur générée en surface se propage par conduction sans perte dans l'échantillon. Un thermogramme est enregistré en face arrière de l'échantillon le plus souvent grâce à une photo-diode quantique, ou un thermocouple [36]. La comparaison du thermogramme avec l'équation caractéristique découlant du modèle permet de remonter à la diffusivité thermique.



**FIGURE 1.8 : Modèle thermique pour la méthode « flash »** - Figure illustrant le modèle utilisé pour la méthode « flash ». Une impulsion énergétique vient chauffer la face avant de l'échantillon. Le mesure de la température est faite face arrière.

Pour résumer, le modèle « laser flash » de Parker considère que l'échantillon est perturbé de manière homogène sur sa face avant par une impulsion supposée infiniment courte. La propagation se fait dans l'échantillon de manière unidirectionnelle et adiabatique. La température est mesurée en face arrière. Le problème peut se mettre en équation de la façon suivante [37] :

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \quad T(x,t) = -\frac{\phi}{\lambda} \delta(t) \\ x = t_s \quad T(x,t) = 0 \\ t < 0 \quad T(x,t) = T_0 \end{array} \right.$$

où  $\phi$  est la densité surfacique d'énergie de l'impulsion,  $t_s$  l'épaisseur de l'échantillon.

La résolution de cette équation conduit à l'évolution spatiale et temporelle de la température dans l'échantillon :

$$T(x, t) = \frac{\phi}{(\rho C_p)t_s} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{t_s}x\right) \exp\left(\frac{-n^2\pi D}{t_s^2}t\right) \right)$$

Une étude asymptotique de l'équation précédente permet de connaître la température « adiabatique » de l'échantillon : l'énergie apportée par l'impulsion diffuse dans l'échantillon jusqu'à obtenir une température homogène.

$$T_{lim} = \frac{\phi}{\rho c t_s}$$

L'expression caractéristique qui permettra d'étudier le thermogramme obtenu est la suivante :

$$T(x = t_s, t) = T_{lim} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2\pi D}{t_s^2}t\right) \right) \quad (1.8)$$

Il existe plusieurs méthodes pour exploiter le thermogramme. La plus commune est celle qui utilise le temps de mi-montée afin de déterminer la diffusivité thermique :

$$T(t = t_{1/2}) = \frac{T_{lim}}{2} \quad \frac{D \times t_{1/2}}{t_s^2} = 0,139$$

Beaucoup de travaux ont encore lieu autour de cette méthode [38], notamment le développement de modèles plus complexes prenant en compte les pertes thermiques convectivo-radiatives ou encore la durée non négligeable de l'impulsion [39, 40]. Une importante partie de traitement numérique intervient alors pour remonter à la diffusivité thermique.

### 1.2.5 Choix d'une méthode

Le nombre important de méthodes existantes pour la caractérisation de propriétés thermo-physiques, montre qu'il n'existe pas de solution unique adaptée à toutes les problématiques. Le choix de la méthode doit répondre aux besoins spécifiques des travaux menés. Pour cela, il est nécessaire de se baser sur les différents critères.

Le premier critère à prendre en compte est la nature des propriétés que l'on souhaite caractériser. En effet, certaines méthodes permettront de mesurer directement la conductivité thermique (méthode en régime permanent) alors que d'autres s'attacheront à caractériser des propriétés comme la diffusivité thermique ou l'effusivité thermique. Il sera alors nécessaire de compléter ces dernières par des mesures de capacité calorifique, par calorimétrie différentielle par exemple [41], pour connaître la conductivité thermique.

Le deuxième critère est l'état de la matière à caractériser (solide, liquide, gaz, poudre, fibre, ...) et les conditions dans lesquelles on souhaite le faire (température, pression, humidité, ...). Certaines méthodes seront très bien adaptées à la mesure sur les solides et difficiles dans le cas des liquides (plaque chaude gardée). De plus, un grand nombre de

## 1. MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMO-PHYSIQUES DE LA MATIÈRE

---

travaux académiques étudient la variation des propriétés thermo-physique en fonction de la température ou de la pression. Ce type de mesures nécessitent la plupart du temps des instruments adaptés.

Un dernier critère important, étroitement lié au précédent est le type de conducteur thermique : isolants thermiques ou bons conducteurs thermiques. Par exemple, les isolants thermiques pourront être caractérisés par la méthode de la plaque chaude gardée, qui ne permettra pas, en revanche, de caractériser des bons conducteurs thermiques. Cela étant, il est à noter que la méthode du fil chaud permet de couvrir une très large gamme de conductivités thermiques : des isolants thermiques (gaz) jusqu'à de bons conducteurs.

Par ailleurs, il est toujours souhaitable de confronter plusieurs mesures du même paramètre avec deux méthodes différentes pour s'assurer de la cohérence des résultats.

### 1.3 Conclusion

Dans une première partie, les concepts généraux du transfert thermique ont été abordés. Cela a notamment permis d'introduire le vocabulaire et de présenter les paramètres thermo-physiques d'intérêt pour l'étude des phénomènes de conduction thermique.

La deuxième partie du chapitre a été consacrée à la métrologie thermique en présentant les différents types de méthodes utilisables en fonction de leur régime thermique (permanent, quasi-établi, variable). Loin d'être exhaustif, ce recueil illustre à quel point les questions ayant trait à la mesure de propriétés thermo-physiques sont une thématique de recherche vivante.

Dans l'ensemble de ce travail, nous nous intéresserons à une autre méthode dite  $3\omega$  dont les principes vont être développés dans le chapitre suivant. La méthode  $3\omega$  a été choisie car elle est bien adaptée à la mesure de conductivité thermique de couches minces qui sont les constituants de base des micro-systèmes développés au sein de l'Institut d'Electronique du Sud et plus particulièrement dans l'équipe de recherche MITEA.

## Chapitre 2

# Introduction à la méthode $3\omega$ : Modèle de Cahill

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>27</b>
<b>2.2</b>	<b>Principe</b>	<b>28</b>
2.2.1	Approche électrique	28
2.2.2	Modèle thermique : modèle de Cahill	31
2.2.3	Solutions approchées et régimes thermiques	37
<b>2.3</b>	<b>Technologie : réalisation d'un capteur</b>	<b>43</b>
2.3.1	Contraintes	43
2.3.2	Mise en œuvre	44
<b>2.4</b>	<b>Validation expérimentale</b>	<b>48</b>
2.4.1	Dispositif expérimental et substrats de référence	48
2.4.2	Mesure du coefficient de température en résistance	50
2.4.3	Mesure de conductivité thermique	50
2.4.4	Mesure de capacité thermique isobare	57
<b>2.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>62</b>

---

## 2.1 Introduction

Les différentes classes de méthodes pour la mesure de propriétés thermo-physiques ont été présentées dans le chapitre précédent. Nous nous focalisons à présent sur la méthode que nous avons retenue pour ce travail, à savoir la méthode dite  $3\omega$ . Cette méthode se situe entre les méthodes à régime variable et les méthodes à régime permanent et pourrait être qualifiée de « régime harmonique ». En effet, la perturbation thermique à laquelle sera soumis le système est sinusoïdale. Un traitement mathématique dans l'espace de Fourier permet de s'affranchir de la dépendance temporelle de l'équation de la chaleur.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

De plus, cette méthode se rattache aux méthodes dites « sondes thermiques » car la source de chaleur est « déposée » (par pulvérisation ou évaporation d'un métal) directement sur l'échantillon étudié.

Cette technique introduite par Cahill en 1990 [42] possède des points communs avec la méthode du fil chaud. D'une part, la géométrie utilisée est semblable : l'élément sensible est un fil supposé infiniment long. D'autre part, la source de chaleur permet à la fois d'engendrer la perturbation thermique et de mesurer la température à la surface de l'échantillon.

La méthode  $3\omega$  a été utilisée pour caractériser toutes sortes d'échantillons : solide, liquide et gaz et fait l'objet aujourd'hui encore de nombreuses études [43, 44, 45, 46]. Le principe de fonctionnement ainsi que les différents modèles utilisés seront présentés en détail dans la suite de ce chapitre.

### 2.2 Principe

Le principe de base de cette méthode est d'utiliser le même élément à la fois pour perturber thermiquement le système et pour mesurer les variations de température en un point du système. L'élément chauffant est constitué d'une couche mince métallique (or, argent ou platine par exemple) structurée à l'aide des techniques de la microélectronique [47]. Un courant sinusoïdal est injecté dans la résistance ainsi créée provoquant par effet Joule des variations de température. L'effet thermo-résistif qui décrit les variations de la résistivité électrique en fonction de la température, est donné dans le cas des métaux, par une relation linéaire. En effet, la résistance d'un élément métallique évolue linéairement avec la température. Dans le cas de la méthode  $3\omega$ , les variations de température étant sinusoïdales, les variations de résistance de l'élément chauffant seront également sinusoïdales. Une mesure synchrone de la tension aux bornes de la résistance permet de remonter aux variations de température. Ainsi, un modèle thermique propre à la géométrie de l'élément chauffant est obtenu et permet de remonter aux propriétés thermo-physiques : conductivité thermique et capacité calorifique du substrat sur lequel est déposé l'élément chauffant. Les détails théoriques ainsi que la mise en œuvre sont présentés ci-après.

#### 2.2.1 Approche électrique

La perturbation thermique est amenée par dissipation d'énergie électrique dans une résistance métallique déposée en surface de l'échantillon. Le courant dissipé est un courant sinusoïdal à la pulsation  $\omega$  en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence en Hz.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t)$$

Par effet Joule, la puissance dissipée dans une résistance aura une fréquence deux fois plus élevée que le courant injecté et se composera d'une partie constante (notée *dc*) ainsi que d'une partie alternative (notée *ac*) :

$$Q = R \times I^2 = \frac{RI_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = Q_{dc} + Q_{ac}$$

Par suite, les variations de température en surface de l'échantillon auront une forme similaire, à laquelle un déphasage sera cependant ajouté. Ce dernier est lié à la conduction thermique dans le substrat.

$$T(t) = \Delta T_{dc} + \Delta T_{ac} \cos(2\omega t + \varphi) \quad (2.1)$$

L'amplitude de cette température alternative  $T_{ac}$ , de même que le déphasage  $\varphi$  dépendront des propriétés thermo-physiques de l'échantillon. La résistance étant une couche mince métallique, elle subira l'effet thermo-résistif. Ce phénomène traduit la variation de la résistance en fonction de la température. Dans le cas d'un métal, la variation est linéaire sur une plage de température assez large et peut être écrite de la manière suivante, *cf.* eq. 2.2. Cet effet physique bien connu a largement été mis en œuvre, notamment dans des capteurs de température comme les thermo-résistances (PT100, PT500, etc.) [48].

$$R = R_0 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (2.2)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de température en résistance (CTR) en  $K^{-1}$  et  $R_0$  la résistance à la température  $T_0$ .

Partant de l'expression précédente pour la température, *cf.* eq. 2.1, la résistance prend alors la forme suivante :

$$R = R_0 (1 + \alpha \Delta T_{dc}) + R_0 (\alpha T_{ac} \cos(2\omega t + \varphi))$$

$$R = R_{dc} + R_{ac} \cos(2\omega t + \varphi)$$

où  $\Delta T_{dc} = T_{dc} - T_0$  est l'élévation de température par rapport à la température ambiante.

La résistance du fil va osciller autour d'une résistance « dc » à la même fréquence angulaire que la température. Cette variation de résistance sera donc directement proportionnelle à la variation de température. En mesurant la tension aux bornes de cette résistance selon la loi d'Ohm (produit du courant et de la résistance), une composante oscillant à la fréquence angulaire  $3\omega$  apparaît. C'est la mesure de la composante de tension  $3\omega$ ,  $V_{3\omega}$ , qui permettra de remonter aux propriétés thermo-physiques du substrat et qui est à l'origine du nom de la méthode.

$$V = R \times I = [R_{dc} + R_{ac} \cos(2\omega t + \varphi)] \times I_0 \cos(\omega t)$$

$$V = V_{1\omega} \cos(\omega t) + V'_{1\omega} \cos(\omega t + \varphi) + V_{3\omega} \cos(3\omega t + \varphi)$$

avec

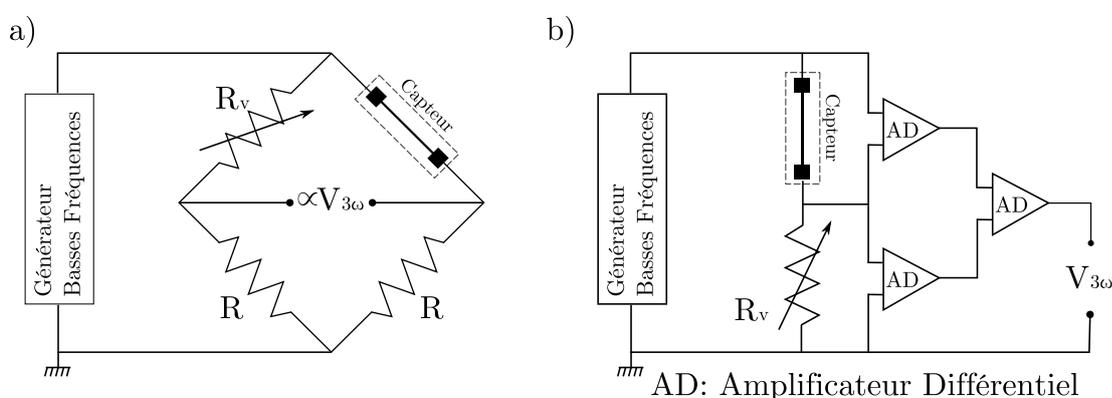
$$V_{1\omega} = I_0 R_0 (1 + \alpha \Delta T_{dc})$$

$$V'_{1\omega} = I_0 R_0 \left( \frac{1}{2} \alpha T_{ac} \right)$$

$$V_{3\omega} = I_0 R_0 \left( \frac{1}{2} \alpha T_{ac} \right)$$

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

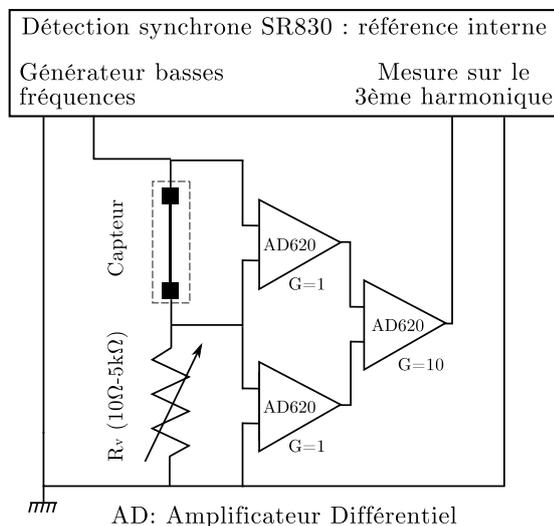
La composante  $3\omega$  est cependant occultée par la composante  $\omega$ , tension classique aux bornes d'une résistance soumise à un courant sinusoïdal. La comparaison des ordres de grandeur de ces deux termes revient à donner un ordre de grandeur au CTR,  $\alpha$ . Pour les métaux, la gamme du CTR s'étend de  $1 \times 10^{-4}$  et  $5 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  [48]. En général, la composante  $3\omega$  est considérée comme étant mille fois (trois ordres de grandeur) plus faible que la tension  $\omega$ . La nécessité d'utiliser un montage électrique appelé « suppression du mode commun », s'est imposée pour supprimer la tension fondamentale. Deux montages sont communément utilisés : un montage dit à pont de Wheatstone [49] et un montage qui pourrait être qualifié de différentiel [42], cf. Figure 2.1.



**FIGURE 2.1 : Montages électriques utilisés pour la suppression du mode commun** - Montages dits a) en « pont de Wheatstone » ou b) « différentiel » permettant de supprimer la composante fondamentale par ajustement d'une résistance variable.

La mesure de l'amplitude des variations de température d'une part, ainsi que le déphasage d'autre part permet de remonter aux propriétés thermo-physiques du substrat. Pour ce faire, une détection synchrone (lock-in amplifier en anglais) est l'appareil de prédilection. En effet, il donne la possibilité de mesurer les composantes des différents harmoniques d'un signal par rapport à un signal de référence, et ce de manière synchrone. Cela revient, dans le cas de la méthode  $3\omega$ , à utiliser un signal de référence de même pulsation  $\omega$  et en phase avec le courant injecté dans le circuit et à mesurer les composantes sur le troisième harmonique. Expérimentalement, nous utiliserons la sortie « générateur basses fréquences » et de fait la référence interne disponible sur la détection synchrone (Stanford Research 830) pour l'alimentation électrique du montage, cf. Figure 2.2, page 31.

Le principe de la méthode  $3\omega$  est mis en œuvre pour d'autres applications ; comme par exemple la sonde Wollaston utilisée pour la microscopie thermique en champ proche [50]. En résumé, la méthode  $3\omega$  offre la possibilité de mesurer très précisément de petites oscillations de température. Le CTR fait le lien entre les variations de température et la tension  $3\omega$ .

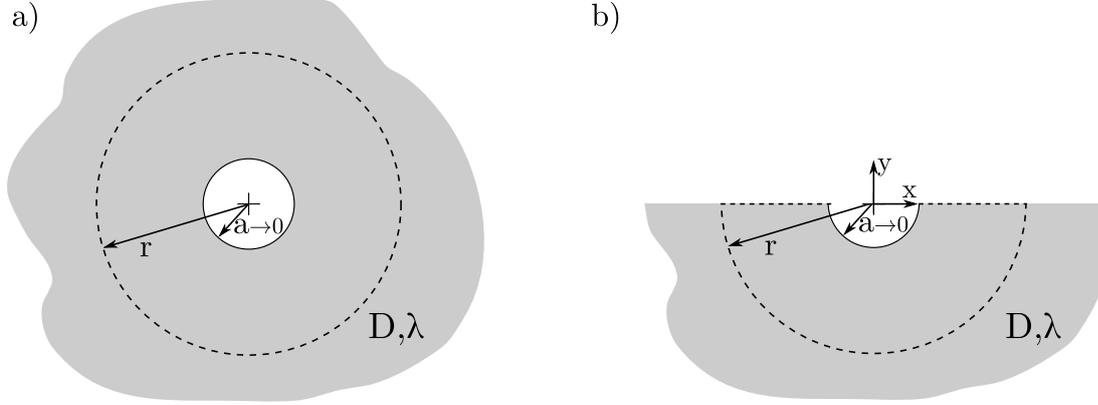


**FIGURE 2.2 : Montage électrique utilisé pour la mise en œuvre de la méthode  $3\omega$**  - Montage électrique utilisé pour la méthode  $3\omega$ . Une partie du montage permet de supprimer le mode commun. La source de tension de la détection synchrone est utilisée pour l'alimentation du circuit permettant son utilisation en référence interne.

### 2.2.2 Modèle thermique : modèle de Cahill

Comme nous venons de le démontrer, il est possible grâce à un montage électrique relativement simple et à une détection synchrone de remonter aux variations de la température d'une résistance métallique déposée sur un substrat. Il convient alors, compte tenu de la géométrie de la source de chaleur, d'élaborer un modèle reliant les variations de température aux propriétés thermiques du substrat. Dans la méthode proposée par Cahill, la source de chaleur est supposée linéaire et infiniment longue. Sa capacité calorifique est par hypothèse nulle et sa conductivité thermique infinie. Une telle source de chaleur peut être qualifiée de « ligne de chauffe ». Le milieu entourant la source est tout d'abord supposé infini (problème similaire à celui du fil chaud), cf. Figure 2.3, page 32. Nous présentons dans ce chapitre un modèle intuitif, visant à expliciter les hypothèses de travail [51]. Une écriture plus mathématique et plus systématique sera présentée plus loin. Plus formelle, elle permettra d'appréhender les problèmes de conduction thermique dans les systèmes multi-couches.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL



**FIGURE 2.3 : Schémas décrivant les modèles thermiques** - a) Vue en coupe de la géométrie pour le modèle de la « ligne de chauffe » en milieu infini. b) Schéma identique pour le modèle de la « ligne de chauffe » en milieu semi-infini.

### 2.2.2.1 Ligne de chauffe en milieu infini

Si le milieu est supposé infini, l'équation de la chaleur se résout alors, compte tenu de la géométrie du problème, en utilisant un système de coordonnées cylindriques. Cette équation prend par conséquent la forme ci-dessous ( $D$  est la diffusivité thermique de milieu) :

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

Comme cela a été introduit dans la partie précédente, la température peut s'écrire comme la somme de la température d'équilibre initiale  $T_0$ , de l'élévation constante  $\Delta T_{dc}$  due à la partie constante de la puissance dissipée et des oscillations de température  $\Delta T_{ac}$ .

$$T(r, t) = T_0 + \Delta T_{dc}(r) + \Delta T_{ac}(r, t) \quad (2.4)$$

De manière à simplifier l'écriture des conditions initiales et des conditions aux limites du problème, on introduit la variable  $\Theta(r, t)$  par laquelle l'équation 2.3 reste inchangée.

$$\Theta(r, t) = T(r, t) - T_0$$

$$\frac{\partial \Theta(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Theta(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2.5)$$

En combinant les équations 2.4 et 2.5, une équation différentielle liant  $\Delta T_{dc}$  et  $\Delta T_{ac}$  est obtenue. Il découle de cette dernière que les deux variables précédemment citées sont indépendantes.

$$\frac{1}{D} \left( \frac{\partial \Delta T_{ac}(r, t)}{\partial t} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Delta T_{ac}(r, t)}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d \Delta T_{dc}(r)}{dr} \right) = 0$$

Le problème revient à résoudre l'équation de la chaleur pour  $\Delta T_{ac}$  avec les conditions aux limites suivantes, équation 2.6. La source de chaleur sera assimilée dans un premier temps à un cylindre de longueur  $l$  et de rayon  $a$ . On établira une équation dans la limite où le rayon  $a$  tend vers 0 permettant de s'approcher du modèle « ligne de chauffe » :

$$\frac{\partial \Delta T_{ac}(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Delta T_{ac}(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

$$\begin{cases} \lim_{a \rightarrow 0} -\lambda(2\pi a) \frac{\partial \Delta T_{ac}(r, t)}{\partial r} = Q(r, t) \\ \lim_{r \rightarrow +\infty} \Delta T_{ac}(r, t) = 0 \end{cases}$$

où  $Q(r, t)$  est la puissance injectée dans l'élément chauffant.

Une des manières de résoudre cette équation est de procéder à une séparation de variables :  $\Delta T_{ac}(r, t) = \theta(r).g(t)$ , en supposant que l'évolution temporelle et la répartition spatiale sont décorrélées :  $\theta$  dépend uniquement de la position de l'espace et  $g$  uniquement du temps. Au vu du flux thermique sinusoïdal imposé, il est justifié d'envisager une réponse harmonique de la température :

$$g(t) = \cos(2\omega t) = \Re[\exp(2i\omega t)]$$

$$\Delta T_{ac}(r, t) = \theta(r) \cos(2\omega t) = \Re[\theta(r) \exp(2i\omega t)] \quad (2.7)$$

De la combinaison des équations 2.5 et 2.7 découle une équation différentielle classique dont les solutions sont les combinaisons linéaires des fonctions de Bessel modifiées de première et deuxième espèce [52].

$$\Re \left( \left[ \frac{d^2 \theta(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta(r)}{dr} - q^2 \theta(r) \right] \exp(2i\omega t) \right) = 0 \quad (2.8)$$

avec

$$q = \sqrt{\frac{2i\omega}{D}} \quad (2.9)$$

Ainsi, une expression de la température peut d'ores et déjà être écrite, moyennant deux inconnues qui dépendent des conditions aux limites [53] :

$$\Delta T_{ac}(r, t) = \Re([c_1 I_0(qr) + c_2 K_0(qr)] \exp(2i\omega t)) \quad (2.10)$$

où  $I_0$  et  $K_0$  sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées de première et deuxième espèce à l'ordre zéro [30].

En revenant aux conditions aux limites du problème, on constate que l'une des constantes doit être nulle. En effet, la constante  $c_1$  doit être égale à zéro sous peine d'avoir une expression des variations de température divergente pour les grandes valeurs de  $qr$ .

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} \Delta T_{ac}(r, t) = 0 \implies c_1 = 0$$

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

La deuxième condition aux limites impose que le flux surfacique au travers du cylindre  $r = a$  soit constant. En faisant tendre ce rayon vers 0, l'équation suivante est obtenue :

$$\lim_{a \rightarrow 0} \left[ -\lambda(2\pi la) \left[ \frac{\partial}{\partial r} (c_2 K_0(rq) \exp(2i\omega t)) \right]_{r=a} \right] = P_{rms} \exp(2i\omega t)$$

où  $P_{rms}/l$  est la puissance électrique linéique dissipée dans la résistance.

Les relations suivantes permettent de calculer le coefficient  $c_2$  [52] :

$$\frac{d}{dr} K_0(qr) = -q K_1(qr)$$

$$r \rightarrow 0, \quad K_1(r) \sim \frac{1}{r}$$

$$c_2 = \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda}$$

L'expression de la température prend alors la forme ci-dessous. Des nouvelles notations sont ici introduites :  $|\Delta T_{ac}|$  et  $\varphi$  le déphasage introduit de façon intuitive dans la partie précédente, cf. eq. 2.1.

$$\theta(r) = \left[ \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda} K_0(qr) \right] \quad (2.11)$$

et

$$|\Delta T_{ac}| = \left| \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda} K_0(qr) \right| \quad \varphi = \arg \left( \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda} K_0(qr) \right)$$

Dans les études qui ont trait à la méthode  $3\omega$ , peu d'intérêt est porté à l'évolution temporelle de la température. C'est principalement sa répartition spatiale en fonction de la fréquence qui sera étudiée. De plus, il est commun d'utiliser une notation complexe pour la variation de température. Il est habituellement fait référence à la composante dite **en phase**  $\Delta T_{ac,x}$  et celle en **quadrature de phase**  $\Delta T_{ac,y}$  définies comme suit :

$$\theta(r) = [\Delta T_{ac,x}(r) + i\Delta T_{ac,y}(r)] \quad (2.12)$$

où

$$\Delta T_{ac,x}(r) = \Re \left[ \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda} K_0(qr) \right]$$

$$\Delta T_{ac,y}(r) = \Im \left[ \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda} K_0(qr) \right]$$

Pour résumer, cette première approche du modèle a permis, partant d'une source idéale dite « ligne de chauffe » dans un milieu infini et utilisant des coordonnées cylindriques, d'écrire une expression analytique des variations de température. Pour poursuivre l'élaboration du modèle, nous ne considérerons plus qu'un demi espace car, expérimentalement, l'élément chauffant sera déposé à la surface d'un substrat.

### 2.2.2.2 Ligne de chauffe en milieu semi-infini

Un argument de symétrie permet ici de converger vers le dispositif expérimental, à savoir un fil de chauffe à la surface d'un substrat. Dans le cas précédent, la puissance électrique linéique fournie par effet Joule était dissipée dans toutes les directions de l'espace. Dans le cas présent, en ne considérant seulement qu'un demi-espace, *cf.* Figure 2.3, page 32, et en supposant que les échanges thermiques sont inexistantes à travers la surface ( $y = 0$ ), la solution déduite précédemment reste valable à cela près que pour une puissance linéique  $P_{rms}/l$  dissipée identique, les variations de température obtenues sont deux fois plus importantes. L'expression des variations de température s'écrit dès lors de la manière suivante :

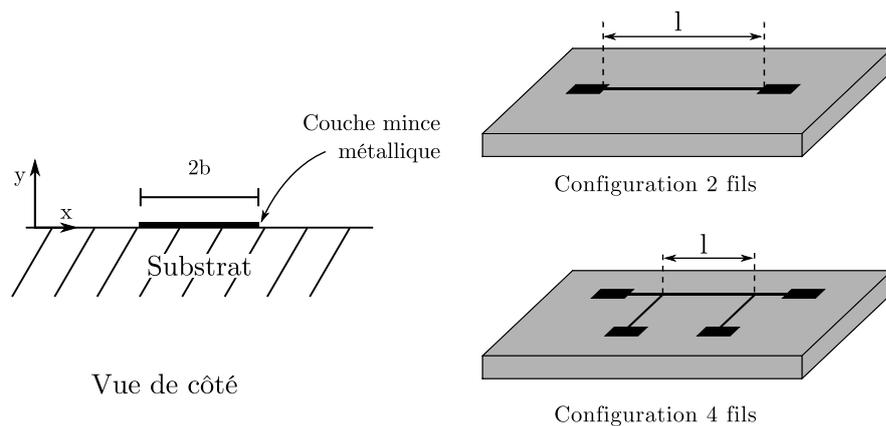
$$\theta(r) = \frac{P_{rms}}{\pi l \lambda} K_0(qr) \quad (2.13)$$

Etant donné que l'élément chauffant sera aussi le capteur de température, la température est mesurée en surface de l'échantillon  $y = 0$ . Avec  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ , l'expression de la température en surface du substrat garde une forme similaire :

$$\theta(x, y = 0) = \frac{P_{rms}}{\pi l \lambda} K_0(q|x|)$$

### 2.2.2.3 Fil de chauffe sur substrat semi-infini

Pour finir, il est nécessaire de prendre en compte la largeur finie de l'élément chauffant. La Figure 2.4 illustre les paramètres dimensionnels des résistances ainsi que les géométries utilisées pour les dispositifs expérimentaux.



**FIGURE 2.4 :** Schéma décrivant la géométrie des échantillons utilisés pour la méthode 3ω - Schéma décrivant les différentes configurations possibles (2 fils ou 4 fils) et les notations utilisées pour la géométrie résistance métallique.

En utilisant le principe de superposition, les variations de température s'obtiennent comme le produit de convolution spatial de l'expression précédente par une fonction

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

porte de largeur  $2b$  correspondant à la largeur du fil. Le calcul se fait dans l'espace de Fourier, comme un simple produit des transformées de Fourier. La transformée de Fourier ainsi que la transformée de Fourier inverse peuvent se définir comme suit :

$$\mathcal{F}: \quad \tilde{f}(w) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt$$

$$\mathcal{F}^{-1}: \quad f(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(w) \exp(i\omega t) d\omega$$

On rappelle aussi l'expression du produit de convolution :

$$(f * g)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \times g(x-t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-t) \times g(t) dt$$

La variation de température en surface pour un fil de chauffe de largeur  $2b$  est donnée par :

$$\Theta_{ac}(x) = \Delta T_{ac}(x) * \Pi(x, -b, b)$$

où  $\Pi(x, a, b)$  désigne une fonction porte prenant une valeur constante égale à 1 pour  $a < x < b$  et nulle partout ailleurs.

ou encore, en utilisant la transformée de Fourier :

$$\Theta_{ac}(x) = \mathcal{F}^{-1}(\widetilde{\Delta T}_{ac}(\eta) \cdot \tilde{\Pi}(\eta))$$

La transformée de Fourier d'une fonction porte est une fonction sinus cardinal. Pour ce qui est de la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0, elle s'exprime de la manière suivante [54] :

$$\widetilde{\Delta T}_{ac}(\eta) = \frac{P_{rms}}{2\lambda l} \frac{1}{\sqrt{q^2 + \eta^2}}$$

Une transformée de Fourier inverse permet d'obtenir, en utilisant un argument de parité, l'expression analytique suivante pour les variations de température à la surface du substrat :

$$\Theta_{ac}(x) = \frac{P_{rms}}{\pi\lambda l} \int_0^{+\infty} \frac{\sin(\eta b)}{(\eta b)\sqrt{q^2 + \eta^2}} \cos(\eta x) d\eta$$

Par ailleurs, l'expression précédente donne la répartition de température le long d'un fil de largeur  $2b$ . Or d'un point de vue expérimental, seule la valeur moyenne de la température du fil est accessible. En prenant la moyenne de la température sur la largeur du fil de chauffe, on obtient l'expression proposée par Cahill, à savoir [42] :

$$\Theta_{ac} = \frac{1}{2b} \int_{-b}^b \Theta_{ac}(x) dx$$

$$\boxed{\Theta_{ac}(\omega) = \frac{P_{rms}}{\pi\lambda l} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 \sqrt{q^2(\omega) + \eta^2}} d\eta} \quad (2.14)$$

Nous avons donc construit un modèle analytique décrivant une géométrie constituée par un fil de chauffe déposé à la surface d'un substrat. Le fil de chauffe a la particularité d'être utilisé à la fois comme source de chaleur et comme capteur de température. Il est utilisé en régime harmonique (courant sinusoïdal), entraînant la diffusion d'une onde thermique dans le substrat d'épaisseur supposée infinie. La méthode  $3\omega$  consiste à mesurer l'amplitude et le déphasage de cette onde thermique (ou encore la composante en phase et en quadrature de phase) en fonction de la fréquence d'excitation. Ce sera l'objet de la suite de ce chapitre.

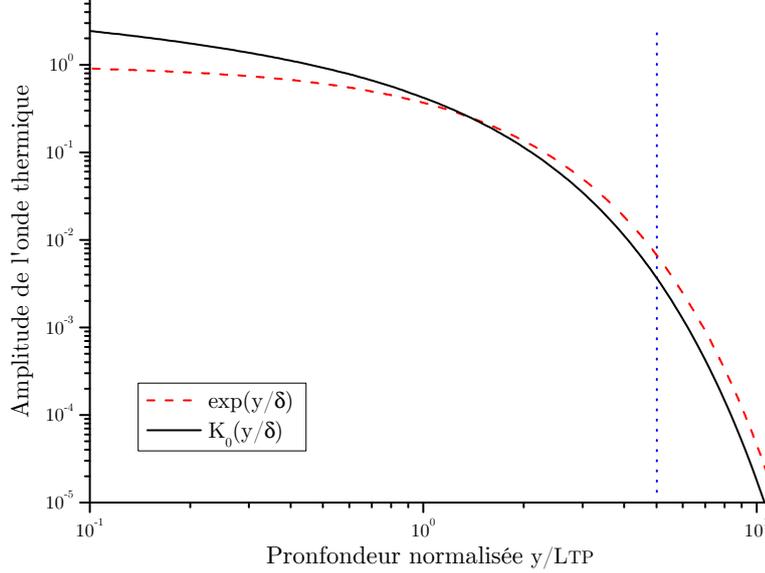
### 2.2.3 Solutions approchées et régimes thermiques

La section précédente a été consacrée à l'obtention d'une solution analytique pour le modèle d'un fil de chauffe à la surface d'un substrat d'épaisseur supposée infinie. Des solutions approchées peuvent également être obtenues à partir de cette équation, équation 2.14, sous certaines conditions. La notion de longueur de pénétration thermique (LPT), notée  $\delta$ , est introduite ici car elle joue un rôle prépondérant pour distinguer les différents régimes thermiques intervenant selon la fréquence de l'excitation thermique.

$$\delta = \frac{1}{|q|} = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \quad (2.15)$$

Cette distance, qui dépend de la fréquence d'excitation thermique, représente l'épaisseur sur laquelle l'onde thermique diffuse dans le substrat. En représentant la répartition spatiale de l'amplitude de la variation de température, donnée principalement par la fonction de Bessel modifiée  $K_0$ , en fonction de la profondeur normalisée par la longueur de pénétration thermique  $\frac{y}{\delta}$ , une décroissance exponentielle est observée, cf. Figure 2.5, page 38. L'amplitude de l'onde thermique décroît de deux ordres de grandeur sur une distance inférieure à  $5\delta$ . En d'autres termes, l'onde thermique ne pénètre que faiblement dans le substrat et sera atténuée sur une distance de l'ordre de quelques LPT. Cette distance dépend exclusivement de la diffusivité thermique du substrat : plus elle est grande, plus l'onde thermique pénétrera profondément. De plus, cette distance est aussi fonction de la fréquence de l'excitation thermique : les basses fréquences pénétreront profondément dans le substrat, tandis que les hautes fréquences resteront essentiellement en surface. Dès lors, il est possible de distinguer plusieurs régimes thermiques en fonction de la profondeur de pénétration de l'onde thermique. Le paramètre important est en fait  $\frac{b}{\delta}$  (la dépendance de la fréquence d'excitation est cachée dans le paramètre  $\delta$ ) : la LPT doit être comparée à la demi-largeur l'élément chauffant  $b$ . Pour  $\frac{b}{\delta} \ll 1$ , la largeur du fil est petite devant la LPT : le fil de chauffe est considéré comme une « ligne » de chauffe et le régime thermique est dit linéaire. Lorsqu'au contraire  $\frac{b}{\delta} \gg 1$ , la largeur du fil est grande comparée à la LPT, on parle dans ce cas de régime thermique planaire. La suite de cette partie est consacrée à l'étude de ces différents régimes thermiques. La Figure 2.6, page 39, représente les composantes en phase et en quadrature de phase des variations de température en fonction de la fréquence, obtenues à partir de l'équation 2.14. Elle met en évidence les deux régimes thermiques décrits précédemment.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL



**FIGURE 2.5 : Courbe décrivant l'atténuation de l'onde thermique dans le substrat** - La décroissance de l'amplitude de l'onde thermique (—) est comparée à une décroissance exponentielle (- - -). L'amplitude de l'onde thermique dans le substrat est atténuée de deux ordres de grandeur après seulement cinq LPT (⋯).

### 2.2.3.1 Régime linéaire

Ce régime thermique est le plus intéressant. En effet, lorsque la LPT est très supérieure à la largeur du fil, l'équation analytique obtenue précédemment, eq. 2.14, se simplifie : l'amplitude de la composante en phase des variations de température varie linéairement avec le logarithme népérien de la fréquence. La composante en quadrature de phase reste constante. Dans le cas où  $\frac{\delta}{b} \gg 1$ , il est possible d'écrire [42, 51] :

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\sin(b\eta)}{b\eta} = 1$$

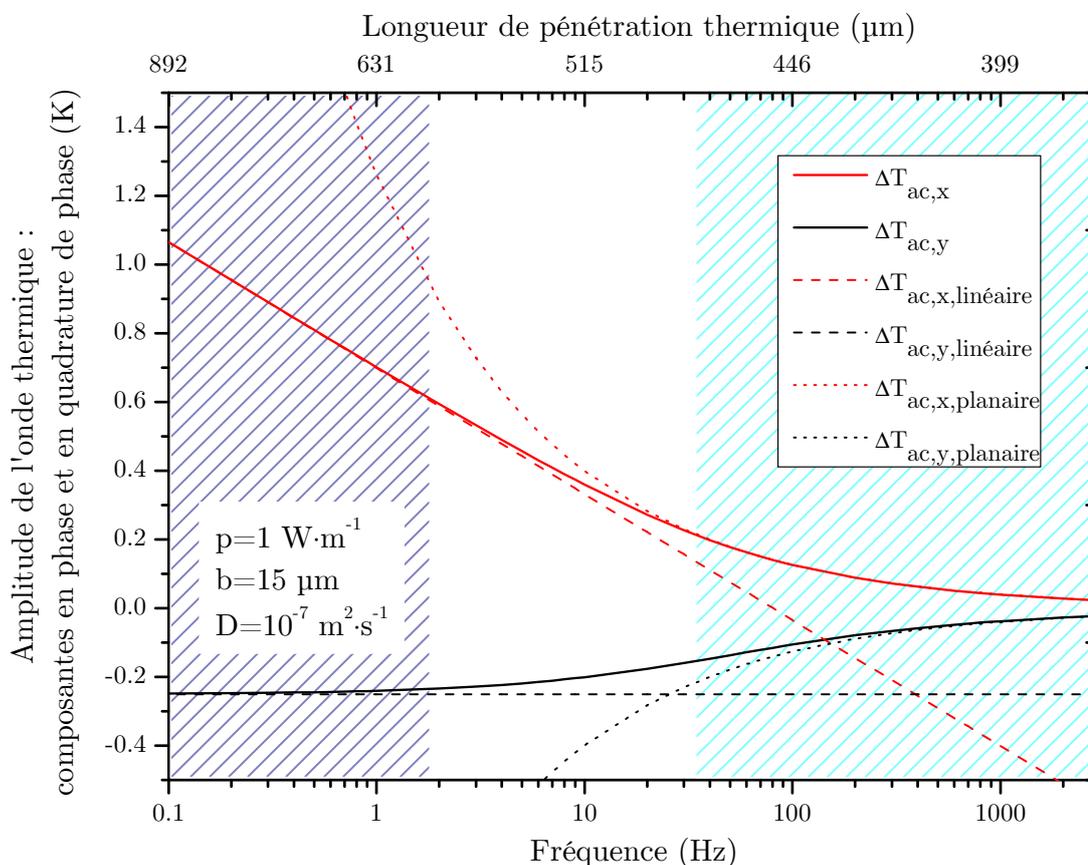
et par suite :

$$\Theta_{ac}(\omega) = \frac{P_{rms}}{\pi\lambda l} \int_0^{1/b} \frac{1}{\sqrt{q^2(\omega) + \eta^2}} d\eta \approx -\frac{P_{rms}}{\pi\lambda} (\ln(qb) - \xi)$$

où  $\xi$  est une constante d'ajustement approximativement égale à 0,922.

En explicitant partie réelle et partie imaginaire, l'expression des variations de température devient [42] :

$$\Theta_{ac}(\omega) \approx -\frac{P_{rms}}{2\pi l\lambda} (\ln(2\omega) + \ln(b^2/D) - 2\xi) - i \frac{P_{rms}}{4l\lambda\pi} \quad (2.16)$$



**FIGURE 2.6 : Illustration des différents régimes thermiques : régime linéaire et régime planaire, hachurés respectivement en mauve et en bleu.** - Graphes comparant la solution analytique du modèle Cahill ( $p = 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $b = 15 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $D = 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) aux solutions simplifiées obtenues en régime linéaire (courbes en tirets) et en régime planaire (courbes en pointillés).

La conductivité thermique est directement accessible d'une part via la pente de la courbe  $\Theta_{ac,x}(\omega)$  en fonction de  $\ln(2\omega)$  ou d'autre part grâce à  $\Theta_{ac,y}(\omega)$  supposée constante dans la gamme de fréquence du régime linéaire. Ce régime est obtenu soit pour des basses fréquences en raisonnant « en fréquence », soit pour de petites largeurs de fil de chauffe en termes de géométrie.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

### 2.2.3.2 Régime planaire

Dans le cas inverse, lorsque la LPT est négligeable comparée à la demi-largeur du fil de chauffe,  $\frac{\delta}{b} \ll 1$ , on peut écrire [49, 51] :

$$\lim_{b \rightarrow \infty} \frac{1}{b\pi} \left[ \frac{\sin(b\eta)}{\sin(\eta)} \right]^2 = \delta(\eta)$$

où  $\delta$  est la distribution de Dirac (à ne pas confondre à la LPT, notée  $\delta$ ) définit de la manière suivante :

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

et par suite :

$$\Theta_{ac}(\omega) = \frac{P_{rms}}{bl\lambda} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\eta)\delta(\eta)}{\sqrt{q^2(\omega) + \eta^2}} d\eta \approx \frac{P_{rms}}{2blq\lambda}$$

En introduisant la notion de puissance dissipée surfacique, l'équation précédente peut s'écrire [49, 51] :

$$\tilde{p}_{rms} = \frac{P_{rms}}{2lb}$$

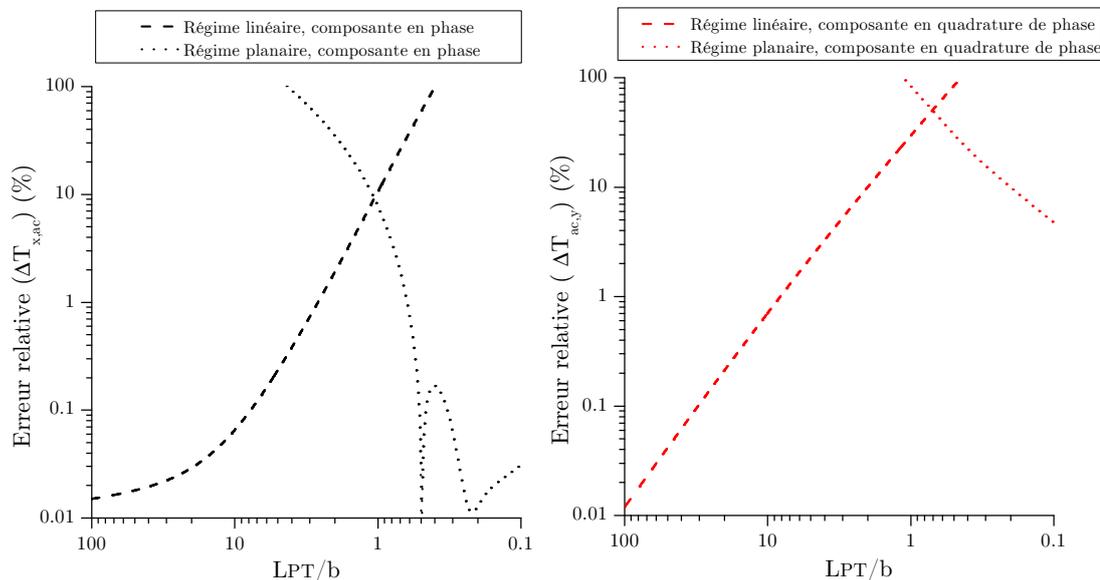
$$\Theta_{ac}(\omega) \approx \frac{\tilde{p}_{rms}}{e\sqrt{2\omega}} \exp(-i\pi/4) \quad (2.17)$$

où  $e = \sqrt{\lambda\rho C_p}$  est l'effusivité thermique avec  $\lambda$  la conductivité thermique et  $C_p$  la capacité thermique massique isobare, notions introduites dans le chapitre 1 et  $\rho$  la masse volumique.

Ce régime thermique correspond au cas où la source de chaleur ne tend plus vers une « ligne de chauffe » mais vers un « plan de chauffe ». Connaissant la valeur de la conductivité thermique, il est alors possible de remonter à la capacité calorifique en traçant la courbe de la variation de température en fonction de la racine carrée de la pulsation.

### 2.2.3.3 Écart entre les solutions analytiques et les solutions approchées

Si l'on compare la solution analytique aux solutions approchées obtenues précédemment, on constate que les solutions approchées approximent très bien la solution analytique à condition de considérer la bonne gamme de fréquences. Les résultats sont obtenus grâce à un calcul numérique implémenté avec le logiciel Matlab. Ils sont présentés sur la Figure 2.7, page 41.



**FIGURE 2.7 : Figures illustrant la déviation entre la solution analytique et les solutions approchées** - Erreurs relatives entre la solution analytique et les solutions approchées pour régime linéaire (en tirets) et régime planaire (en pointillés) pour les composantes en phase (gauche) et en quadrature de phase (droite) en fonction de la LPT normalisée.

Il est important de connaître l'erreur commise en utilisant une solution approchée plutôt qu'une solution analytique. La Figure 2.7 montre l'évolution de l'erreur relative entre la solution analytique et les solutions approchées en régime linéaire ou planaire en fonction de la LPT normalisée. Cette courbe permet de définir la plage de fréquences sur laquelle il est possible de travailler avec une erreur fixée. La première constatation qui peut être faite est que l'utilisation de la solution approchée en régime linéaire (donc la mesure de conductivité thermique) donne lieu à moins d'erreur que l'utilisation de la solution approchée en régime planaire. De plus, l'exploitation de la composante en phase du régime linéaire autorise une plus large plage de fréquences de travail. C'est pour ces raisons que les mesures utilisant la composante en phase sont généralement préférées. Elles seront utilisées pour valider le dispositif expérimental.

De manière générale, les limites entre les différents régimes thermiques sont plutôt floues et dépendent avant tout des erreurs jugées acceptables. En se fixant une erreur relative pour les solutions approchées de 1 % et en raisonnant sur la composante en phase, les inégalités suivantes sont obtenues, *cf.* Figure 2.7 :

- pour le régime linéaire :  $LPT/b > 3$
- pour le régime planaire :  $LPT/b < 0,3$

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

Ces inégalités fixent, connaissant la largeur du fil de chauffe, les fréquences de travail limites pour chaque régime thermique : fréquence limite supérieure pour le régime linéaire et fréquence limite inférieure pour le régime planaire. Cependant, un deuxième élément est à prendre en compte, à savoir l'épaisseur finie du substrat à caractériser. En effet, le modèle décrit précédemment considère que le substrat est semi-infini, ce qui n'est évidemment pas le cas expérimentalement. L'épaisseur finie du substrat a donc une influence à basse fréquence, lorsque la LPT devient comparable à l'épaisseur du substrat. La manière de contourner cette limite géométrique est de restreindre la gamme de fréquences de manière à ce que l'onde thermique reste confinée dans l'épaisseur du substrat et que les effets de bord restent négligeables, ce qui a pour conséquence de fixer une fréquence limite inférieure pour le régime thermique linéaire. Ceci se traduit en termes de LPT par :

$$\text{LPT} < t_s/5$$

où  $t_s$  est l'épaisseur du substrat.

Ces différentes inégalités sont primordiales pour définir la géométrie du capteur car la demi-largeur de la résistance de chauffe sera donc limitée par l'épaisseur du substrat à caractériser.

$$b < t_s/15$$

Pour un substrat ayant une épaisseur de 1 mm :  $t_s = 10^{-3}$  m, cela correspond à une demi-largeur inférieure à 70  $\mu\text{m}$ . La fabrication de dispositifs atteignant ce type de dimensions nécessite l'utilisation de techniques adaptées, à savoir les techniques de la micro-électronique. Elles seront présentées dans la partie 2.3, page 43. De plus, les inégalités établies permettent, lorsque la demi-largeur de la résistance de chauffe est fixée, de déterminer les plages fréquentielles de travail.

$$\text{LPT}/b > 3$$

$$\text{LPT} < t_s/5$$

## 2.3 Technologie : réalisation d'un capteur

..... A.N. ....

Pour un substrat ayant une épaisseur de 1 mm, et une diffusivité thermique est prise égale à  $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Une demi-largeur de  $10 \mu\text{m}$  pour la résistance de chauffe, sachant que  $L_{PT} = \sqrt{\frac{D}{\pi f}}$ , implique pour erreur relative inférieure à 1 % sur la mesure de conductivité thermique en utilisant la composante en phase des variations de température :

$$L_{PT}/b > 3 \quad \implies \quad f < \frac{D}{9\pi b^2}$$
$$L_{PT} < t_s/5 \quad \implies \quad f > \frac{25D}{\pi t_s^2}$$

d'où :

$$8 \text{ Hz} \lesssim f \lesssim 350 \text{ Hz}$$

.....

La plage de fréquences de travail sur laquelle il est possible de travailler dépend de chaque échantillon. Dans la pratique, ne connaissant pas *a priori* les propriétés thermo-physiques du substrat, les variations de température seront tracées sur une plage de fréquences étendue allant de 1Hz à 10kHz et seule la partie linéaire sera retenue pour mesurer la conductivité thermique.

Cette partie a permis d'introduire la méthode  $3\omega$  en expliquant son principe de fonctionnement ainsi que sa mise en œuvre électrique. Le modèle thermique introduit par Cahill a été décrit ainsi que les hypothèses de travail sous-jacentes. Une solution analytique a été obtenue ainsi que deux solutions approchées correspondant à deux régimes thermiques distincts : le régime linéaire, obtenu lorsque la largeur du fil source est très inférieure à la  $L_{PT}$  et le régime planaire dans le cas inverse. Ces solutions approchées offrent un moyen efficace de mesure des propriétés thermo-physiques des matériaux solides comme la conductivité thermique et l'effusivité thermique.

## 2.3 Technologie : réalisation d'un capteur

### 2.3.1 Contraintes

Le modèle développé dans la partie précédente nécessite la fabrication d'une source de chaleur (résistance de chauffe) qui, dans la mesure du possible, doit être assimilée à une « ligne » de chauffe, donc de faible épaisseur et de petite largeur. De plus, cette résistance doit être déposée à la surface du substrat solide à caractériser.

Deux contraintes peuvent être identifiées. La première est liée au contact thermique entre l'élément chauffant et le substrat. En effet, il serait possible d'envisager, comme il en a été question dans le chapitre 1 pour les sondes thermiques, une source de chaleur qui serait mise mécaniquement en contact avec le substrat. Cependant, en procédant

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

de la sorte, une résistance thermique d'interface non prise en compte dans le modèle théorique est introduite.

La deuxième contrainte est dimensionnelle. Dans le modèle considéré, il est fait abstraction de la conductivité et de la capacité thermique de la source, ce qui en d'autres termes signifie que l'élément chauffant est constamment à la même température que la surface du substrat. Pour s'approcher de cette hypothèse, il convient de limiter autant que faire se peut le volume de l'élément chauffant. En outre, pour que le régime thermique d'application souhaité du capteur soit le régime linéaire ou le régime planaire, il est nécessaire de pouvoir fabriquer des résistances qui ont de faibles dimensions.

La considération de l'ensemble de ces contraintes nous fait converger vers l'utilisation des techniques de fabrication de la micro-électronique et des MEMS (micro electro-mechanical systems), à savoir le dépôt de couches minces et la structuration par photolithographie suivie d'étapes de gravure sèche ou humide. La fabrication d'un capteur sera détaillée dans le paragraphe suivant de manière à introduire ces différentes techniques [47].

### 2.3.2 Mise en œuvre

#### ▷ Dépôt d'une couche métallique

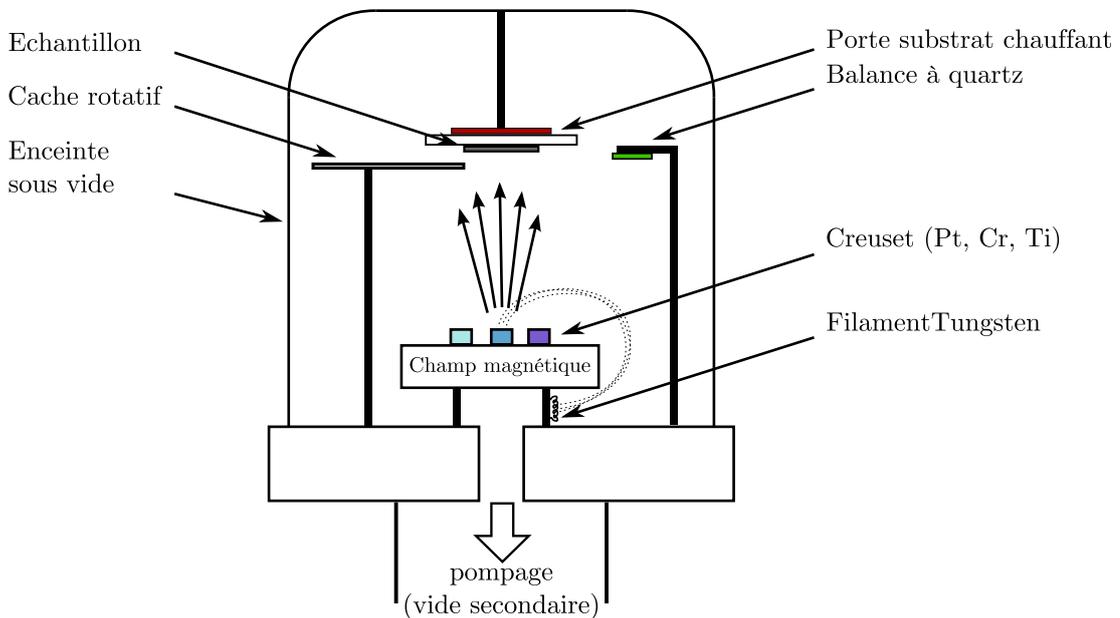
Les techniques de la micro-électronique offrent la possibilité de déposer des couches métalliques à la surface d'un substrat. L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée soit par le temps de dépôt soit directement par une balance à quartz. Il est possible d'obtenir des couches d'une épaisseur variant de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques microns. L'utilisation d'une résistance métallique sous forme de couche mince permet de s'assurer que la masse thermique de celle-ci reste négligeable comparée à celle du substrat.

La première étape technologique consiste à déposer une couche mince métallique à la surface du substrat à caractériser. Plusieurs solutions sont envisageables pour le dépôt : soit par évaporation thermique soit par pulvérisation mécanique d'une cible métallique. L'équipe MITEA s'est spécialisée dans le dépôt de couches métalliques de platine obtenues par évaporation au canon à électrons. Le dépôt de couches minces par canon à électrons se fait sous vide ( $P < 2 \times 10^{-4}$  Pa) et utilise le passage d'un courant dans un filament en tungstène pour générer des électrons (effet thermoélectrique). Un électroaimant permet de diriger le faisceau ainsi créé vers la surface du creuset contenant le métal que l'on souhaite déposer. Le bombardement d'électrons entraîne un fort échauffement et permet d'atteindre la température nécessaire à la sublimation du platine. Le « gaz » de platine se condense à la surface du substrat. L'épaisseur déposée est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz. La Figure 2.8, page 45 illustre le dispositif utilisé. Etant donné le savoir-faire de l'équipe de recherche MITEA, des couches de titane/platine ayant des épaisseurs de respectivement 10 nm/200 nm, ont été utilisées. La couche de titane sert

## 2.3 Technologie : réalisation d'un capteur

de couche d'accrochage [55]. Le platine a été retenu pour sa bonne stabilité dans le temps mais aussi pour son CTR élevé (défini page 29).

Il convient cependant ici de remarquer qu'il est nécessaire de préparer la surface du substrat sur laquelle sera effectué le dépôt. Lorsque les échantillons sont déjà polis, un simple nettoyage suffit. Cependant, si on travaille avec des échantillons bruts, un polissage mécanique de la surface permet d'améliorer l'adhésion de la couche métallique et participe à la diminution de la résistance thermique d'interface.



**FIGURE 2.8 : Dépôt de couches minces de platine** - Illustration du dépôt de couches minces métalliques par évaporation au canon à électrons.

### ▷ Structuration

La suite du procédé de fabrication a été réalisée au sein de l'Atelier de Technologie Micro et submicroélectronique (ATEMI) de l'université Montpellier II avec l'aide de son personnel technique.

La seconde étape consiste en la structuration de la couche métallique obtenue précédemment. Pour ce faire, une étape de photolithographie est utilisée. Il s'agit tout d'abord d'étaler de manière uniforme une résine photosensible en surface du substrat par centrifugation. La vitesse de rotation détermine l'épaisseur de la couche. On utilise généralement des couches de résine ayant une épaisseur de l'ordre du micron. Une fois la couche de résine étalée, elle est ensuite exposée au travers d'un masque avec de la lumière ultra-violette. Les motifs du masque sont alors transférés à la résine après une

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

étape de développement dans un solvant *ad hoc*. La couche de résine sert finalement de masque de gravure RIE (Reactive Ion Etching). En effet, la couche métallique est structurée par une étape de gravure sèche (plasma argon) de manière à transférer les motifs de la résine à la couche métallique.

### ▷ Contacts électriques

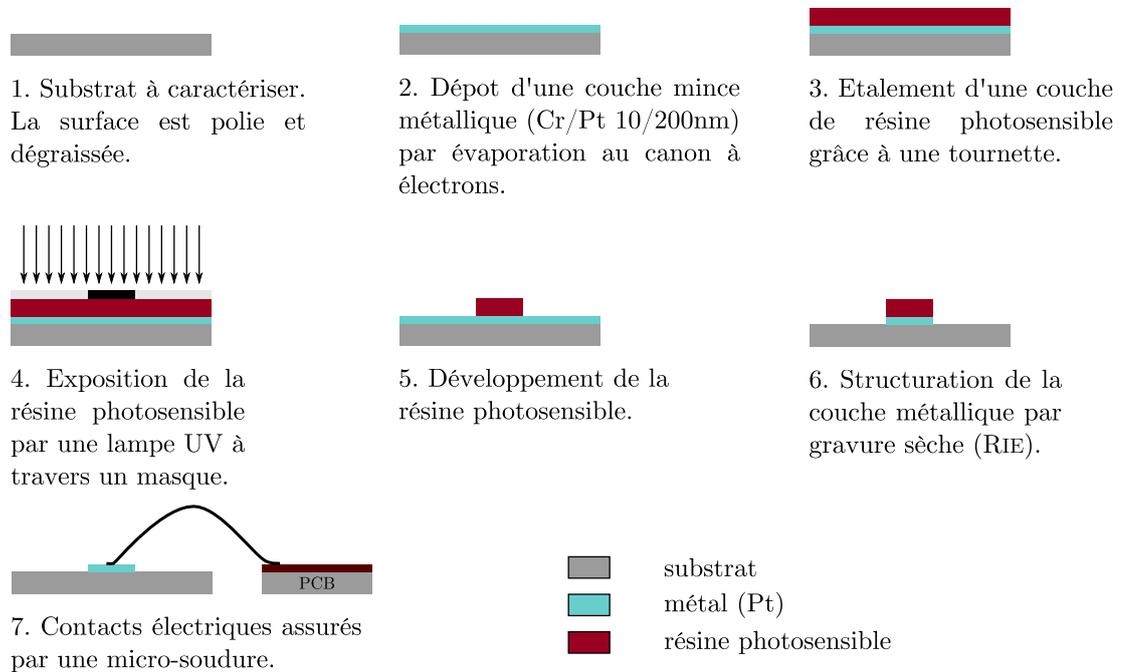
La dernière étape consiste à établir les contacts électriques entre la résistance « dessinée » en surface du substrat et le circuit électronique, qui permet d'injecter un courant alternatif dans l'élément chauffant mais aussi d'effectuer la mesure de la tension  $3\omega$ .

Plusieurs options peuvent être envisagées à ce stade. La première consiste à utiliser des pointes pour assurer les contacts électriques. Cette solution intéressante nécessite de disposer de 4 positionneurs (dans le cas d'une mesure 4 pointes) dans une enceinte sous vide. Ne disposant pas de ce genre de matériel au sein du laboratoire, la deuxième solution s'est imposée, à savoir l'utilisation d'une micro-soudeuse (en anglais wire bonding).

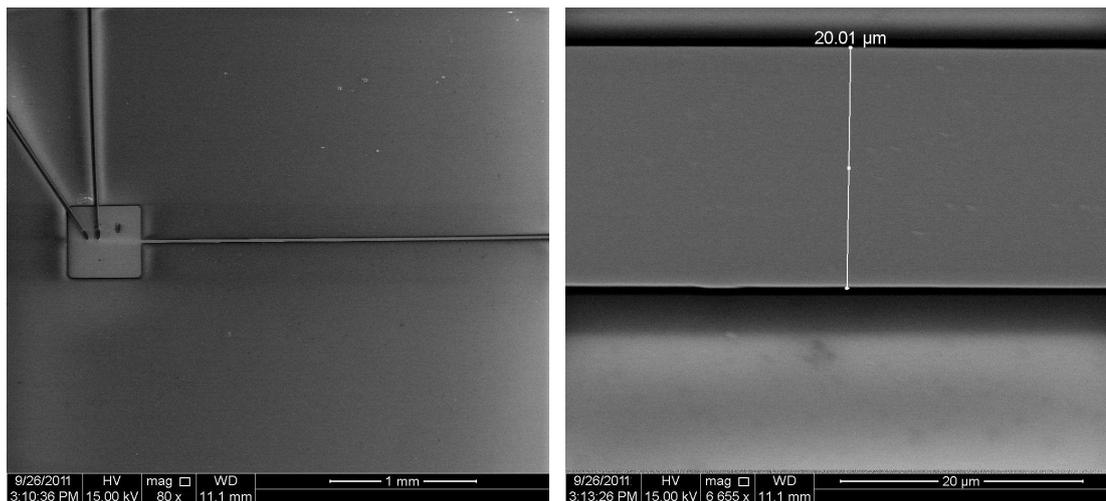
Un micro-fil d'or ( $50\ \mu\text{m}$  de diamètre) est soudé entre la piste métallique de platine et la piste de cuivre d'un PCB (Printed Circuit Board) ; le terme de pontage est utilisé. La micro-soudeuse est un appareil qui permet de positionner l'extrémité du fil d'or et de venir le mettre en contact avec la piste métallique qui doit être connectée. La soudure est obtenue par la combinaison d'une force de contact, d'ultrasons et dans certains cas d'un chauffage. Cette technique très répandue dans l'industrie de la micro-électronique trouve cependant ses limites en laboratoire. En effet, la réussite d'un pontage dépend de très nombreux facteurs (nature du métal, état de surface, adhérence de la couche mince au substrat, température, humidité, etc.) qui ne sont pas toujours maîtrisés.

L'ensemble des étapes technologiques est illustré sur la Figure 2.9, page 47 et les détails peuvent être trouvés dans l'annexe C. Bien que le nombre d'étapes puisse sembler important, la fabrication du capteur reste relativement accessible car les techniques utilisées ont été éprouvées depuis longtemps et qu'il ne nécessite qu'un seul niveau de masquage. Une image obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) est présentée sur la Figure 2.10, page 47.

### 2.3 Technologie : réalisation d'un capteur



**FIGURE 2.9 : Etapes de fabrication d'un capteur** - Illustration des procédés utilisés pour la fabrication de l'élément chauffant utilisé pour la mesure de conductivité thermique de solides.



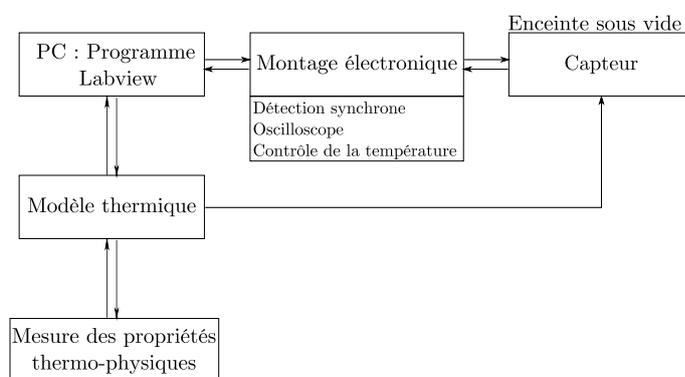
**FIGURE 2.10 : Capteur sur solide** - Images réalisées grâce un microscope électronique à balayage de l'élément chauffant structuré sur un solide diélectrique. Source : images personnelles.

### 2.4 Validation expérimentale

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'objectif premier était la mise en place d'un banc de mesure  $3\omega$ . Pour ce faire, il a été nécessaire de développer et d'assembler les différents blocs (circuit électrique, enceinte sous vide, contrôle de la température, programme de pilotage) pour valider dans un second temps le dispositif expérimental grâce à des mesures effectuées sur des substrats de référence.

#### 2.4.1 Dispositif expérimental et substrats de référence

Comme nous l'avons vu précédemment, le dispositif expérimental est composé des trois blocs suivants :



1. Le capteur placé dans une enceinte sous vide pour limiter les pertes thermiques par conduction et convection dans le milieu environnant. Un module Peltier en contact avec le capteur permet de contrôler la température.
2. Un montage électronique et des instruments de mesure, utilisés pour mesurer la puissance dissipée dans l'élément chauffant ainsi que la tension  $3\omega$ .
3. Une interface PC Labview permettant de contrôler les différents instruments et d'effectuer le traitement des données recueillies.

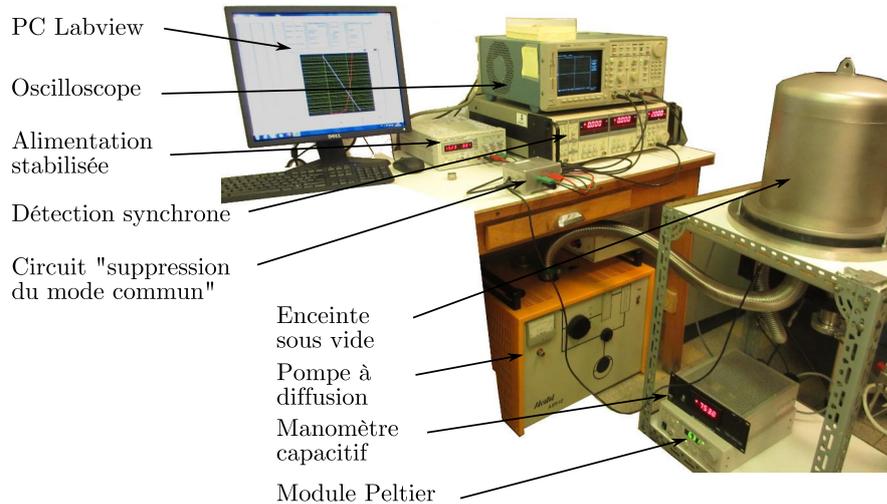
De manière à valider le banc de mesure présenté sur la Figure 2.11, des résistances de chauffe ont été déposées sur des substrats de référence. Nous avons utilisé d'une part des échantillons distribués par ESCO Products<sup>1</sup> et par BT Electronics<sup>2</sup>, à savoir :

- Pyrex Corning 7740
- BK7 verre optique
- quartz fondu
- saphir mono-cristallin orienté selon l'axe c

---

1. <http://www.escoproducts.com/>

2. <http://www.bt-electronics.com/>



**FIGURE 2.11 : Banc de mesure  $3\omega$**  - Banc de mesure instrumenté avec le logiciel Labview permettant les mesures des propriétés thermo-physiques en utilisant la méthode  $3\omega$ . Source : photographie personnelle. Source : photographie personnelle.

Nous avons choisi, d'autre part une céramique certifiée comme un matériau de référence pour la mesure de conductivité thermique et de diffusivité thermique par l'IRMM (Institut for Reference Materials and Measurements) enregistrée sous le sigle BCR-724, qui est en fait du Pyroceram 9606. L'objectif était de pouvoir couvrir une large gamme de conductivités thermiques avec des solides diélectriques. Les valeurs de conductivité thermique données par les fournisseurs et issues de la littérature sont listées dans le Tableau 2.1 ci-dessous :

Matériaux	Conductivité thermique à 293 K ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Incertitude
Pyrex 7740	1,13	-
BK7	1,09	-
Quartz Fondu	1,38	-
Saphir	34 [56]	-
BCR-724	4,09	6,5 %

**TABLEAU 2.1 :** Conductivités thermiques des matériaux utilisés comme matériaux de référence à 293 K. Sources : [http://www.escoproducts.com/html/material\\_data.html](http://www.escoproducts.com/html/material_data.html), [56] et annexe A.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

### 2.4.2 Mesure du coefficient de température en résistance

Le CTR noté  $\alpha$  s'exprime en  $K^{-1}$  est, comme cela a été vu précédemment, un paramètre essentiel pour la mesure  $3\omega$ . En effet, ce coefficient traduit la variation de résistivité d'un métal en fonction de la température, variation linéaire sur une large plage de température.

$$R = R_0(1 + \alpha T)$$

avec  $T$  la température mesurée en kelvin et  $R_0$  la résistance à 273 K exprimée en ohm.

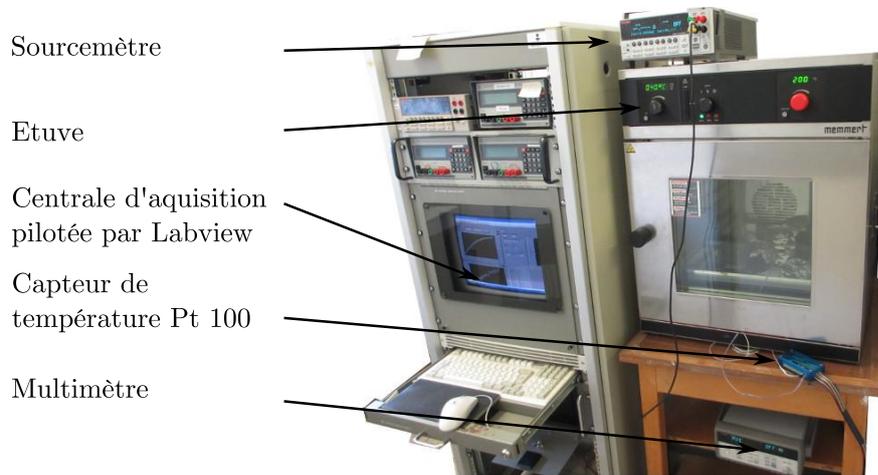
La tension  $3\omega$  dépend linéairement de ce coefficient : il est donc impératif de le mesurer avec une précision importante. La manière de procéder consiste à placer le capteur (le fil de chauffe métallique déposé sur le substrat) dans une enceinte thermostatée et de mesurer la résistance pour différentes températures. La courbe donnant la résistance en fonction de la température est une droite dont la pente donne accès au CTR.

En pratique, l'enceinte utilisée est une enceinte Memmert (modèle 100-800) pilotée par un programme Labview. Une sonde de température Pt100 en contact avec le capteur permet de suivre l'évolution de la température. La résistance est mesurée en configuration 4 fils à l'aide d'un multimètre Keithley 2000 ou d'un sourcemètre Keithley 2400. Une photographie du dispositif ainsi qu'une courbe de caractérisation sont respectivement présentées sur les Figures 2.12, page 51 et 2.13, page 52. De manière générale, les coefficients de température pour les métaux sont de l'ordre de  $10^{-3} K^{-1}$ . Pour les couches minces, l'utilisation du platine s'est imposée car d'une part il présente une très bonne stabilité à l'oxydation et d'autre part son coefficient de température est élevé ( $2.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ ).

Avant chaque mesure  $3\omega$ , même s'il n'en est pas fait mention, les capteurs ont été caractérisés grâce au dispositif décrit ci-dessus afin de mesurer leur CTR.

### 2.4.3 Mesure de conductivité thermique

De manière à valider le montage expérimental, une comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs connues pour des solides de référence est présentée. Pour ce faire, un motif de résistance de chauffe en platine est déposé sur chaque substrat de référence. Les dimensions choisies pour la résistance sont les suivantes :  $l=5$  mm et  $b=10$   $\mu\text{m}$ . La demi-largeur ainsi choisie permet, compte tenu des valeurs de conductivité thermique à mesurer, d'avoir une gamme de fréquences conséquente pour le régime thermique linéaire.



**FIGURE 2.12 : Banc de mesure CTR** - Banc de mesure instrumenté avec le logiciel Labview permettant la mesure du coefficient de température en résistance (CTR). Source : photographie personnelle.

La gamme de fréquences sur laquelle il est possible de travailler pour qualifier la mesure est fixée, pour la borne inférieure, par l'échantillon présentant le rapport  $\frac{D}{t_s^2}$  le plus grand. Dans le cas présent, il s'agit du BCR-724 ( $D=2\times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $t_s=2,5\times 10^{-3} \text{ m}$ ). Pour la borne supérieure, ce sera l'échantillon ayant la diffusivité thermique la plus faible. En tenant compte de ces limitations, la gamme de fréquence envisagée s'étend de 0,25 Hz à 500 Hz.

Comme cela a été annoncé précédemment, les mesures sont effectuées sur une plage de fréquences plus large (0,5 Hz à 10 kHz) et seules les données pertinentes seront utilisées pour la détermination des propriétés thermo-physiques.

La Figure 2.14, page 54, présente les composantes en phase et quadrature de phase pour les différents substrats. La conductivité thermique est alors mesurée en utilisant plusieurs méthodes de manière à comparer chacune d'entre elles. Les deux premières méthodes reposent sur l'équation 2.16, la dernière utilise l'équation 2.14.

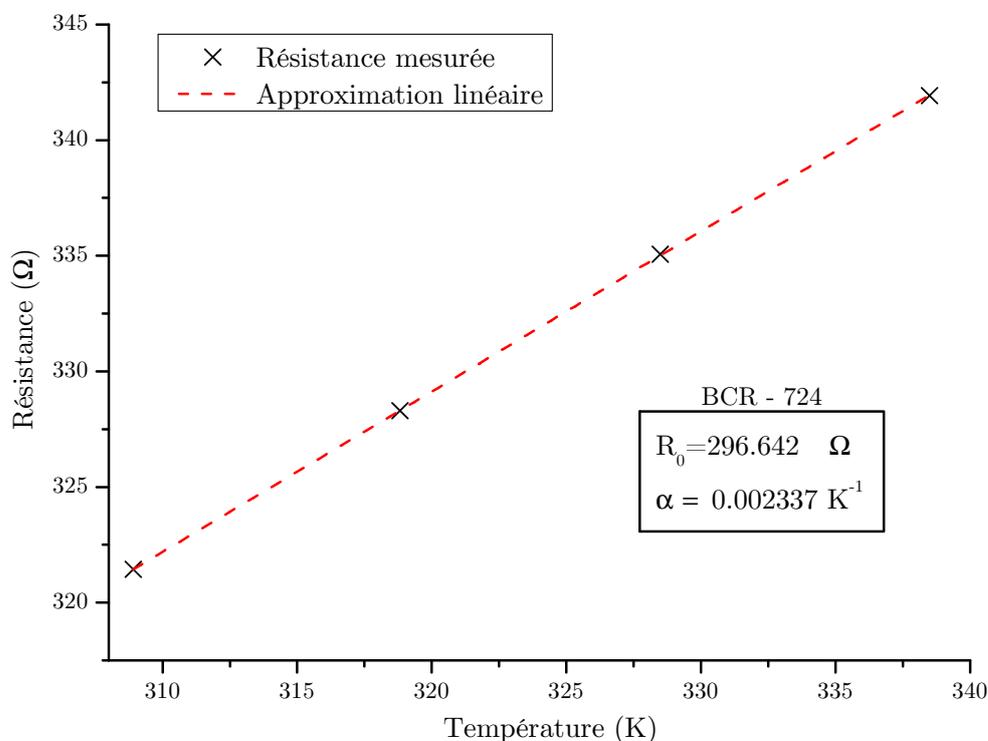
- Une première méthode dite de la « pente » consiste à utiliser la partie linéaire de la composante en phase. La pente notée  $k$  permet de remonter à la valeur de la conductivité thermique :

$$k = \frac{P_{rms}}{2\pi l \lambda}$$

- Une deuxième méthode consiste à utiliser la composante en quadrature de phase. Dans le régime thermique linéaire, cette dernière est théoriquement constante et est inversement proportionnelle à la conductivité thermique :

$$\Theta_{ac,y} = \frac{P_{rms}}{4\pi l \lambda}$$

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL



**FIGURE 2.13 : Mesure du CTR** - Courbe expérimentale illustrant la mesure du CTR. Les variations de la résistance de l'élément chauffant sont linéaires en fonction de la température. Le coefficient est calculé à partir de la pente de la courbe.

- Enfin, une dernière alternative consiste à utiliser une technique de réduction des moindres carrés. Cette procédure informatisée, basée sur un algorithme de Levenberg - Marquardt [57], consiste à comparer les données expérimentales obtenues à un modèle, dans notre cas donné par l'équation 2.14. Des valeurs initiales doivent être affectées aux paramètres inconnus (ici la conductivité thermique et la capacité thermique massique) de manière à initialiser la procédure. Le programme fera alors varier chacun de ces paramètres de manière à trouver le couple qui se rapproche le plus des mesures expérimentales. Cette technique permet d'estimer la conductivité thermique mais aussi, nous y reviendrons par la suite, la capacité thermique volumique ( $\rho C_p$ ).

Les courbes expérimentales, *cf.* Figure 2.14, page 54, montrent les variations de température en phase et en quadrature de phase normalisées sur une gamme de fréquences allant de 0,5 Hz à 10 kHz. Les variations de températures sont normalisées par la puissance linéique dissipée ( $P_{rms}/l$ ) car cette dernière varie d'un échantillon à l'autre. De cette manière, à largeur de fil égale ( $b$ ), il est possible de comparer les résultats obtenus pour chaque substrat.

Pour chaque échantillon, les mesures ont été répétées plusieurs fois (12 fois) de manière à étudier le caractère répétable de la mesure. Les barres d'erreurs sont **proportionnelles** à l'écart-type obtenu sur l'ensemble des points de mesures à une fréquence donnée. Un **coefficient multiplicatif arbitraire de 100** (de 50 pour la courbe « saphir ») a été utilisé pour agrandir les barres d'erreur et améliorer la lisibilité des figures. Les barres d'erreur sont invisibles pour un facteur unitaire. Il est à noter que la reproductibilité des mesures est excellente et ce pour l'ensemble des échantillons.

L'écart type obtenu pour chaque point de mesure augmente lorsque la fréquence et la conductivité thermique de l'échantillon augmentent. Dans les deux cas, l'augmentation de l'écart type sur les mesures va de pair avec la diminution du rapport « signal sur bruit ». En effet, plus la fréquence augmente, plus l'amplitude de la composante en phase diminue. Il est en de même lorsque la conductivité thermique du substrat augmente.

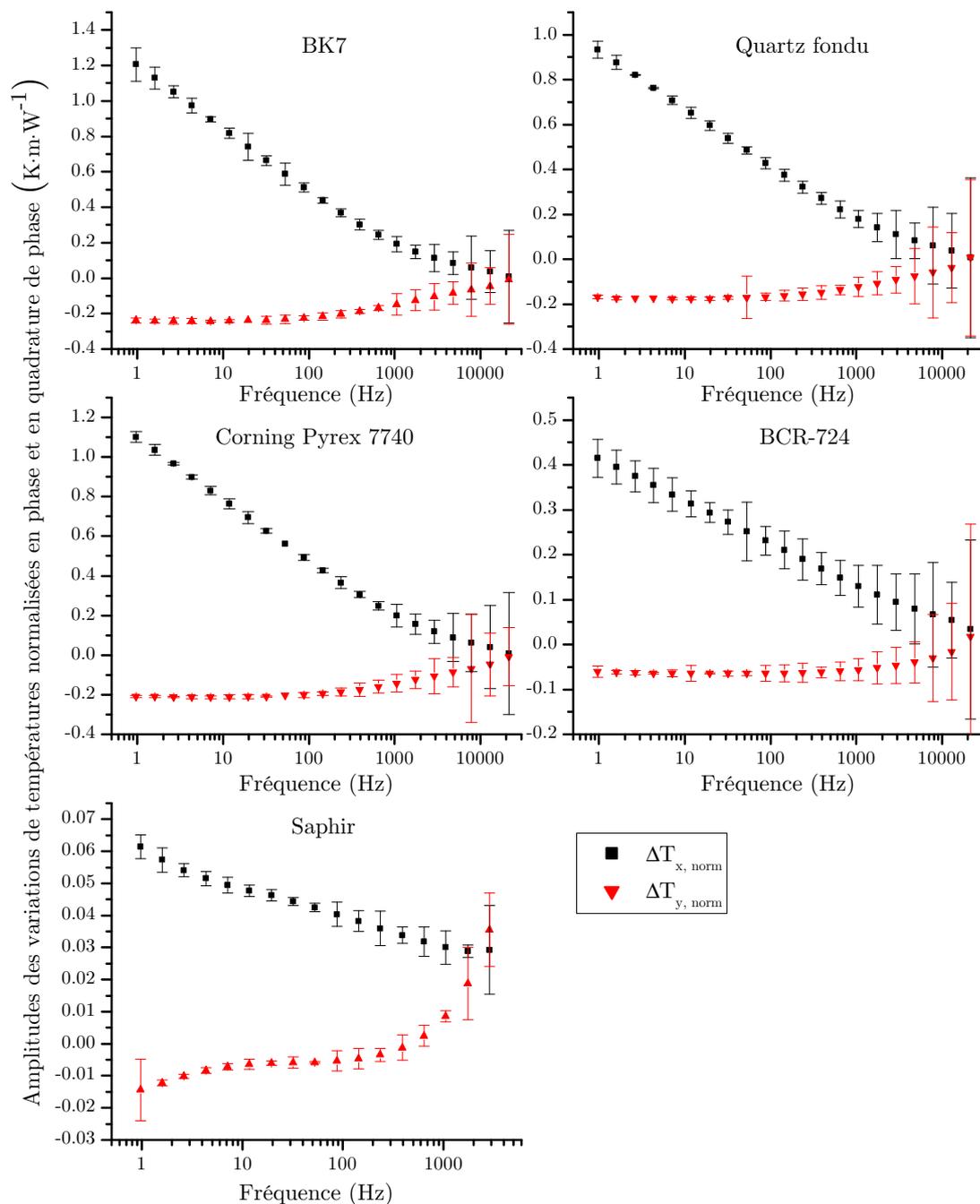
Il convient de faire une remarque par rapport aux mesures effectuées sur le substrat de saphir mono-cristallin. Pour ce matériau, plusieurs facteurs concourent à rendre la mesure difficile.

Premièrement, ce matériau est un excellent conducteur de la chaleur, les valeurs recueillies dans la littérature varient énormément mais donnent une conductivité thermique entre 20 et 45  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [56, 58, 59], soit une valeur dix fois supérieure aux autres diélectriques étudiés. Les variations de température sont, à puissance égale dissipée, d'autant plus faibles. Il convient pour avoir des variations mesurables d'utiliser des puissances électriques plus grandes. Les éléments chauffants étant relativement petits, leur résistance peut atteindre quelques centaines de ohm voir quelques kilo-ohm. Les appareils de mesure utilisés étant limités en tension, un étage électronique amplificateur supplémentaire a été ajouté permettant d'injecter des puissances plus importantes. La contre-partie de cette démarche est que la bande passante de cet étage est limitée et vient interférer sur les mesures à « hautes fréquences ».

Deuxièmement, la diffusivité thermique du saphir est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , ce qui en termes de LPT correspond à des épaisseurs importantes ( $\text{LPT}(1 \text{ Hz})\approx 1,9 \text{ mm}$  et  $\text{LPT}(10 \text{ Hz})\approx 600 \mu\text{m}$ ). Ce genre de matériaux étant essentiellement distribués sous forme de wafer, les épaisseurs disponibles ne dépassent que très rarement le millimètre. La mesure à basses fréquences est donc limitée par l'épaisseur finie du substrat, cf. Figure 2.14, page 54.

En résumé, la mesure pour des hautes fréquences est difficile à cause de l'influence de l'électronique tandis qu'à basses fréquences c'est l'épaisseur du substrat qui limite la mesure. Dans le cas présent, il est cependant possible de trouver une plage de fréquences où les variations de température de la composante en phase sont linéaires : 100 et 400 Hz. Toutefois, sur cette plage, la composante en quadrature varie sensiblement : il est donc difficile d'obtenir la conductivité thermique à partir de cette méthode. Une

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL



**FIGURE 2.14 :** Mesures  $3\omega$  sur les solides de référence - Variations de température en phase et en quadrature de phase pour les solides de référence pour une gamme de fréquences allant de 0,5 Hz à 10 kHz.

## 2.4 Validation expérimentale

Méthode	BK7	Quartz fondu	Pyrex 7740	BCR-724	Saphir
pente	$1,0379 \pm 8 \times 10^{-4}$	$1,4271 \pm 8 \times 10^{-4}$	$1,1824 \pm 8 \times 10^{-4}$	$4,234 \pm 5 \times 10^{-3}$	$37,22 \pm 0,17$
$k'$	$1,0403 \pm 4 \times 10^{-4}$	$1,4533 \pm 8 \times 10^{-4}$	$1,1953 \pm 1 \times 10^{-4}$	$4,291 \pm 4 \times 10^{-3}$	$\approx 43$
$r^2$	$1,0034 \pm 8 \times 10^{-4}$	$1,3950 \pm 8 \times 10^{-4}$	$1,1503 \pm 6 \times 10^{-4}$	$4,2287 \pm 5 \times 10^{-3}$	$37,42 \pm 0,21$

**TABLEAU 2.2 :** Mesure de la conductivité thermique (  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  ) à 298 K pour des solides diélectriques par différentes méthodes

	BK7	Quartz fondu	Corning Pyrex 7740	BCR-724	Saphir
$\lambda_{\text{mesuré}}$	1,0034	1,3950	1,1503	4,2287	37,421
$\lambda_{\text{littérature}}$	1,09	1,38	1,13	4,09	34
écart relatif	7,9 %	1,1 %	1,8 %	3,3 %	10,1 %

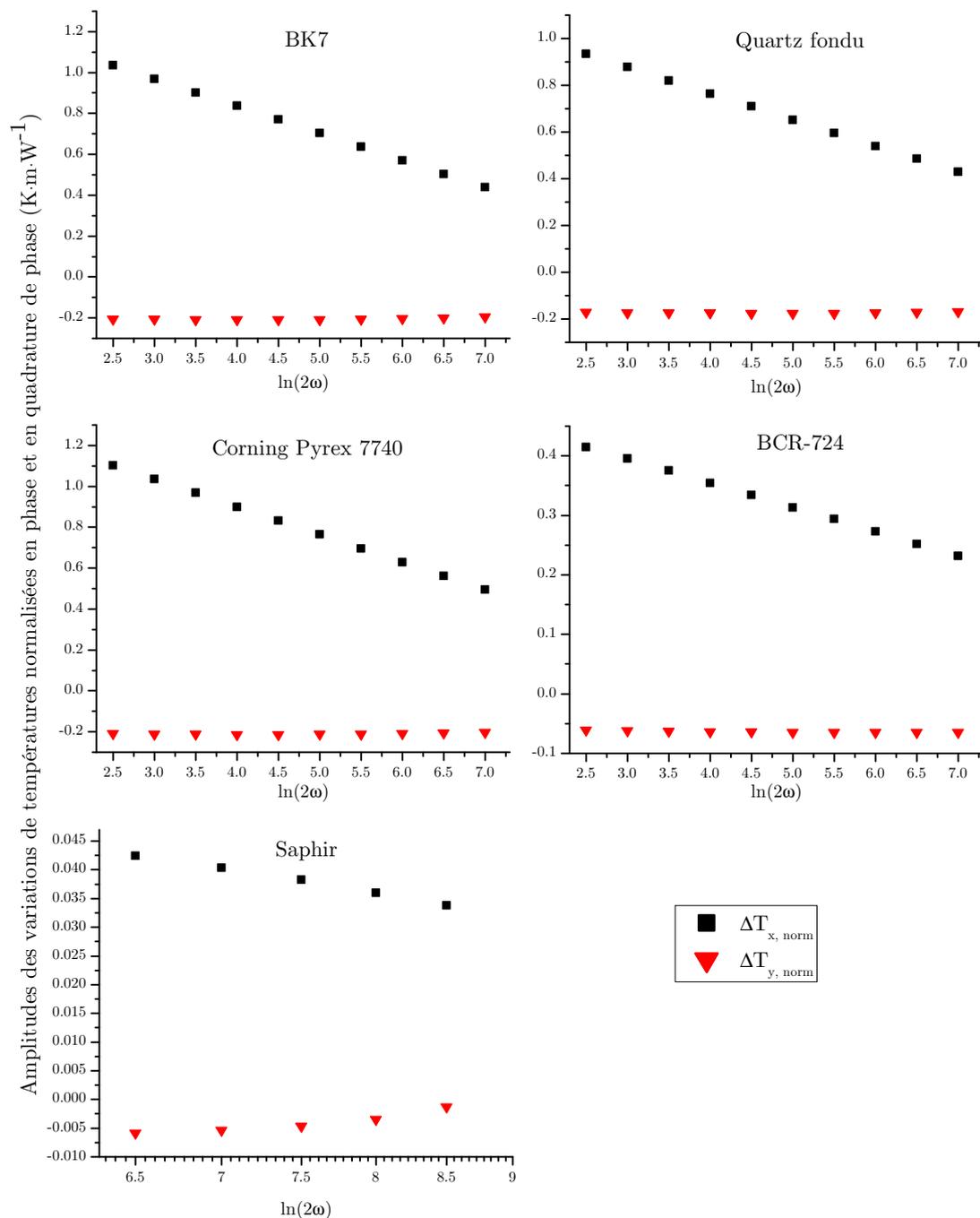
**TABLEAU 2.3 :** Comparaison en termes d'écart relatif entre les valeurs de conductivités thermiques (  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  ) mesurées à 298 K et les données issues de la littérature.

valeur moyenne sera tout de même donnée à titre indicatif. Enfin, la méthode de réduction des moindres carrés n'est clairement pas applicable sur l'ensemble de la plage de fréquences en raison de l'influence de l'épaisseur du substrat à basses fréquences. Elle sera appliquée sur une plage de fréquences réduite.

Les données expérimentales précédentes sont représentées une nouvelle fois sur la Figure 2.15, page 56, en se cantonnant au régime linéaire pour chaque échantillon. Ces courbes ne sont plus tracées sur une échelle semi-logarithmique mais en fonction de  $\ln(2\omega)$  car c'est à partir du calcul de la pente de cette courbe qu'il est possible de remonter à la conductivité thermique du substrat étudié.

Les résultats de mesure de conductivité thermique sur ces quelques solides diélectriques de référence sont présentés dans le Tableau 2.2. Comme annoncé plus haut, les résultats obtenus via différentes méthodes permettant de remonter à la conductivité thermique sont présentés : la méthode de la pente  $k$ , celle utilisant la composante constante en quadrature de phase  $k'$  et pour finir la méthode des moindres carrés  $r^2$  (courbes d'ajustement présentées sur la Figure 2.16, page 59). On constate d'une part que les trois méthodes envisagées donnent des résultats très similaires. D'autre part, il est à noter que la reproductibilité sur la mesure de conductivité thermique sur l'ensemble des échantillons et ce quelle que soit la méthode utilisée est vraiment excellente. Pour finir, la comparaison entre les valeurs mesurées de conductivité thermique (par la méthode de l'ajustement aux moindres carrés) et les valeurs communément admises pour ces échantillons donne un écart relatif en deçà des 10 % pour l'ensemble des échantillons, cf. Tableau 2.3. Cet écart est acceptable quand on sait que la conductivité thermique établie pour échantillon de référence est donnée avec une incertitude de 6,5 %. De plus, si on considère les substrats qui servent habituellement de référence, à savoir le BCR-724 et le quartz fondu, les écarts sont inférieurs à 4 %.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL



**FIGURE 2.15 :** Mesures expérimentales dans le régime thermique linéaire pour les solides de référence - Variations de température en phase et en quadrature en phase et en quadrature de phase pour les solides de référence pour une gamme de fréquences correspondant au régime linéaire.

La thématique de la caractérisation thermique des matériaux par la méthode  $3\omega$  était inexistante au sein de l'équipe avant le commencement de ce travail de thèse. Ce dernier a donc tout naturellement débuté par la mise en place d'un banc de mesures  $3\omega$ . La validation du dispositif expérimental est une étape incontournable et les mesures présentées précédemment sur des solides diélectriques de référence ont permis cette validation.

### 2.4.4 Mesure de capacité thermique isobare

La méthode  $3\omega$ , nous l'avons vu, peut être utilisée pour mesurer la conductivité thermique des matériaux. Un deuxième paramètre d'intérêt pour les problèmes de conduction thermique est la capacité calorifique à pression constante. Nous envisageons dans ce paragraphe différentes approches permettant d'estimer ce paramètre.

Premièrement, dans la continuité du paragraphe précédent, il est possible à partir des données déjà présentées, de remonter à la capacité thermique volumique ( $\rho C_p$ ). Il est donc simple, connaissant la masse volumique du matériau étudié, de remonter à la capacité thermique à pression constante. Toutefois, la largeur de l'élément chauffant intervient dans le calcul, ce qui n'était pas le cas lors de la mesure de la conductivité thermique. Les largeurs des éléments chauffants (tous obtenues à partir du même motif de masque) ont été mesurées au moyen d'un profilomètre et à partir d'images obtenues avec un microscope électronique à balayage (MEB). Les valeurs obtenues sont très proches de celles définies sur les masques de photolithographie :  $20 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Nous prendrons donc la demi-largeur égale à dix microns.

La technique de réduction des moindres carrés présentée au paragraphe précédent permet d'estimer simultanément la conductivité thermique et la capacité thermique volumique. Les temps de calcul permettant d'obtenir la convergence de la technique d'ajustement non linéaire peuvent cependant être importants.

Les résultats obtenus sont compilés dans le Tableau 2.4, page 58. Les mesures de conductivité thermique et de capacité thermique volumique en raisonnant uniquement sur le régime thermique linéaire (approximé par l'équation 2.16) peuvent être vues de la manière simplifiée suivante. La pente de la droite permet de mesurer la conductivité thermique, alors que l'amplitude (ordonnée à l'origine) donne accès, une fois la conductivité thermique connue, à la capacité thermique volumique.

La Figure 2.16, page 59, compare les données expérimentales aux courbes obtenues après ajustement des conductivités thermiques et de la capacité thermique volumique. On constate que l'ajustement coïncide remarquablement bien aux données expérimentales. Cependant les valeurs de capacité thermique à pression constante mesurées et les données issues de la littérature diffèrent sensiblement. On peut tout de même noter que les grandeurs obtenues sont cohérentes. Néanmoins il n'est pas possible d'utiliser cette mesure comme une estimation fiable de la capacité thermique volumique.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

Méthode $r^2$	BK7	Quartz fondu	Corning Pyrex 7740	BCR-724	Saphir
$\rho C_p$ mesuré ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$2,48 \times 10^6$	$1,97 \times 10^6$	$1,99 \times 10^6$	$8,567 \times 10^5$	$1,683 \times 10^5$
Densité	2,51	2,20	2,23	2,60	3,99
$C_p$ déduit ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	988	897	891	329	42
$C_p$ littérature ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	878	753	837	821	753
D mesurée ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$4,04 \times 10^{-7}$	$7,06 \times 10^{-7}$	$5,78 \times 10^{-7}$	$4,931 \times 10^{-6}$	$2,22 \dots \times 10^{-4}$
D littérature ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$4,95 \times 10^{-7}$	$8,33 \times 10^{-7}$	$6,05 \times 10^{-7}$	$1,916 \times 10^{-6}$	$1,1316 \times 10^{-5}$

**TABLEAU 2.4** : Mesure de la capacité thermique volumique à 298 K pour des solides diélectriques par la méthode de réduction des moindres carrés.

La mesure de capacité thermique, contrairement à la mesure de conductivité thermique qui dépend uniquement de la pente, est fonction de l'amplitude des variations de température mesurées. On constate que les écarts obtenus sur les valeurs de  $(\rho C_p)$  sont d'autant plus grands que la conductivité thermique du substrat est grande.

Nous tentons toutefois de proposer une explication. La puissance qu'il est possible de dissiper actuellement est limitée par les instruments de mesure utilisés, elle conduit à des variations de température relativement faibles (inférieures au dixième de kelvin pour le substrat de saphir par exemple). L'existence d'une éventuelle résistance thermique interface entre l'élément chauffant et le substrat a alors une influence considérable et pourrait être la cause des écarts de mesure observés.

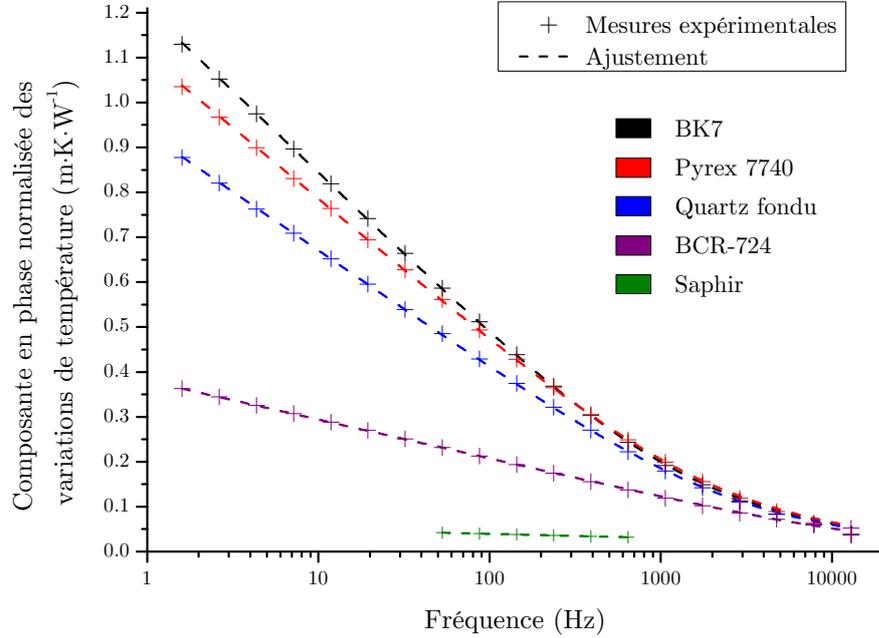
Alternativement, une autre option peut être examinée. En se plaçant dans des conditions expérimentales adéquates, il est possible de tirer profit du régime thermique planaire et de la solution approchée établie plus haut. Cela permet notamment de limiter le traitement des données consécutif aux mesures. En effet, dans l'hypothèse d'un régime thermique planaire, les variations de température sont directement fonction de l'effusivité thermique du matériau étudié. Elles sont approximées par l'équation :

$$\Theta_{ac}(\omega) \approx \frac{\tilde{p}_{rms}}{e\sqrt{2\omega}} \exp(-i\pi/4) = \frac{\tilde{p}_{rms}}{2e\sqrt{\omega}} (1-i) \quad (2.18)$$

où  $e = \sqrt{\lambda c_p}$  est l'effusivité thermique et  $\tilde{p}_{rms}$  la puissance dissipée surfacique.

Les composantes en phase et en quadrature de phase sont égales mais de signe opposé. Selon l'équation 2.18, en traçant les variations de température en fonction de  $(1/\sqrt{\omega})$ , une droite est obtenue dont la pente (négative pour les variations de température en phase et positive pour celles en quadrature de phase) permet de déterminer l'effusivité thermique et de remonter (connaissant la conductivité thermique) à la capacité thermique volumique.

Le régime thermique planaire étant obtenu pour des fréquences « hautes », le rapport signal sur bruit dans cette région de la courbe n'est pas favorable. On peut cependant jouer sur la géométrie du capteur, en augmentant sa largeur notamment, de manière à



**FIGURE 2.16 : Mesures expérimentales sur les solides de référence et ajustements** - Figure illustrant les données expérimentales (+) et les ajustements aux moindres carrés (courbes en pointillés) utilisés pour la détermination de la conductivité thermique et de la capacité thermique volumique des solides diélectriques utilisés comme référence.

diminuer à la fréquence à partir de laquelle on peut considérer que le régime planaire est atteint. Contrairement à l'approche envisagée précédemment, cette dernière option nécessite la fabrication de nouveaux éléments chauffants à la surface des matériaux que l'on souhaite caractériser.

Nous nous sommes limités ici à la caractérisation d'un seul échantillon en l'occurrence un substrat de verre BK7. Dans l'optique où l'on souhaite mesurer les variations de température dans le régime planaire, il est nécessaire d'utiliser une largeur conséquente pour le capteur. On rappelle le critère que nous avons établi dans la partie 2.2.3, qui définit le régime planaire :

$$\frac{\delta}{b} = \sqrt{\frac{D}{\pi f}} > 0,3$$

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

---

..... A.N. ....

Si on considère un échantillon de BK7 ( $D=4,95 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et des fréquences limites basses de 1 Hz, 10 Hz et 100 Hz, la demi-largeur doit être supérieure à :

$$b(1 \text{ Hz}) > \frac{1}{0,3} \sqrt{\frac{4,95 \times 10^{-7}}{\pi}} \approx 1,32 \text{ mm}$$

$$b(10 \text{ Hz}) > 418 \text{ } \mu\text{m}$$

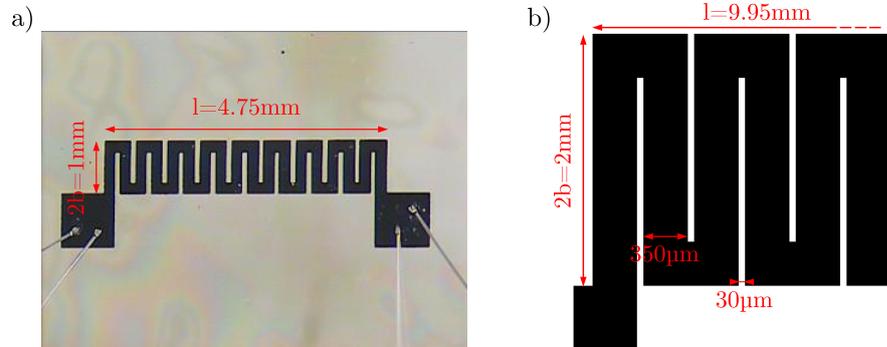
$$b(100 \text{ Hz}) > 132 \text{ } \mu\text{m}$$

.....

Si l'on souhaite utiliser une gamme de fréquences identiques à celle exploitée pour le régime linéaire, à savoir une gamme allant du Hz à quelques kHz, la largeur du capteur doit être de l'ordre du millimètre.

A ce stade, un nouvel aspect doit être pris en considération car étant donnée la faible résistivité du platine, un élément chauffant ayant une largeur de plusieurs millimètres, aurait par conséquent une résistance très faible. Pour donner un ordre de grandeur, les résistances ayant une demi-largeur de  $10 \text{ } \mu\text{m}$  ont une résistance de l'ordre de  $300 \text{ } \Omega$ . À longueur et épaisseur égales, des résistances ayant une demi-largeur de 1 mm (plus grande d'un facteur 100), auraient des valeurs autour de quelques ohms rendant la mesure plus difficile.

Le géométrie utilisée a été inspirée des micro-plaques chauffantes dédiées à l'analyse de gaz [60, 61]. Ces dispositifs utilisent un élément chauffant sous forme de méandres, ce qui permet d'augmenter la résistance tout en assurant un chauffage uniforme. Une photographie ainsi qu'un schéma donnant les dimensions de l'élément chauffant fabriqué de cette manière sont proposés sur la Figure 2.17, page 61.



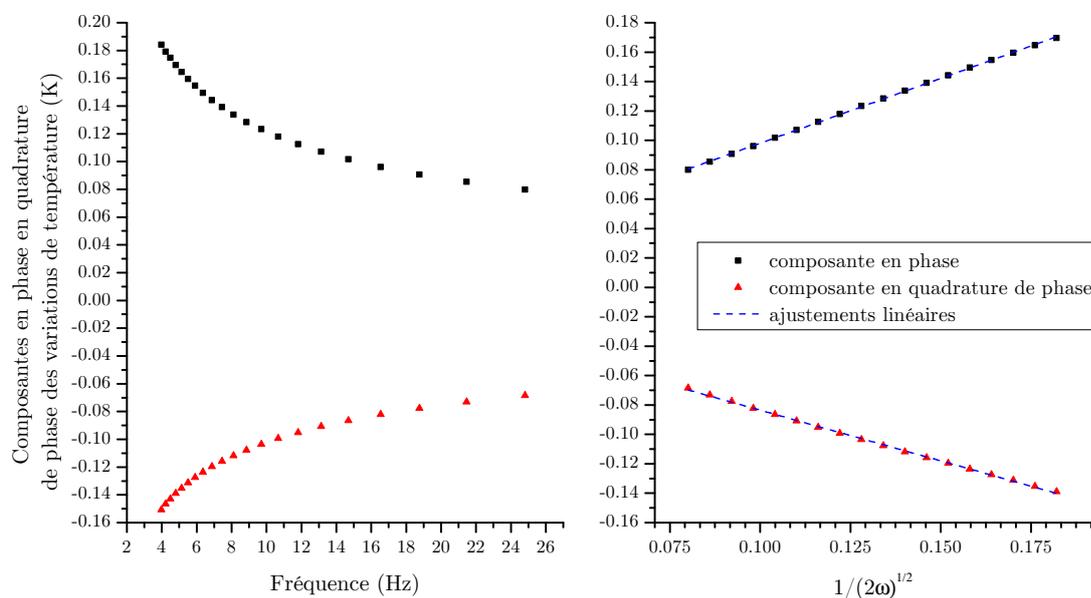
**FIGURE 2.17 :** Photographie et schéma illustrant l'élément chauffant utilisé pour la mesure de capacité thermique isobare - La photographie a) illustre la géométrie en méandres du capteur utilisé (le capteur photographié n'est pas celui utilisé pour réaliser les mesures). Le schéma b) donne les dimensions du capteur utilisé pour effectuer les mesures de capacité calorifique isobare. Source : photographie personnelle.

Les composantes en phase et en quadrature de phase des variations de température sont représentées sur la Figure 2.18, page 62. On constate que les deux courbes ont un comportement linéaire sur la plage de fréquence considérée lorsqu'elles sont tracées en fonction de  $1/\sqrt{2\omega}$ . Un léger écart en termes d'amplitudes est toutefois à noter. L'estimation de l'effusivité thermique est ici aussi obtenue à partir de la pente. Le Tableau 2.5 regroupe les valeurs d'effusivité estimées à partir des composantes en phase et en quadrature de phase des variations de température. Les valeurs de capacité thermique massique isobare, connaissant la conductivité thermique et la masse volumique du substrat, sont déduites. On constate une différence significative entre les deux valeurs obtenues. Néanmoins, les ordres de grandeurs sont cohérents et la capacité thermique estimée à partir de la composante en quadrature de phase est très proche des données du fournisseur.

	en phase	en quadrature de phase
Effusivité thermique ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}\cdot\text{K}^{-1}$ )	1159	1483
Masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2510	
Conductivité thermique mesurée ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	1,0034	
Capacité thermique massique isobare mesurée ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	533	878
Capacité thermique massique isobare de référence ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	873	

**TABLEAU 2.5 :** Estimation de la l'effusivité thermique par la méthode de la pente et calcul de la capacité thermique massique isobare.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL



**FIGURE 2.18 : Mesures expérimentales pour la détermination de l'effusivité thermique** - Le graphe a) présente les composantes en phase et en quadrature de phase en fonction de la fréquence. Le graphe b) représente les mêmes données expérimentales mais tracées en fonction de  $1/2\sqrt{\omega}$ .

## 2.5 Conclusion

La thématique de la caractérisation des propriétés thermo-physiques par la méthode  $3\omega$  est nouvelle au sein de l'équipe MITEA et n'avait jamais été abordée avant le début de cette étude. Avant tout travail, il a donc fallu constituer un banc de mesure de toutes pièces et s'assurer de sa validité. Ce deuxième chapitre reflète ce cheminement et s'est articulé en trois parties.

Premièrement, nous avons placé le contexte théorique. Nous avons envisagé un modèle thermique où un fil (dont la capacité thermique a été négligée) dissipant un flux thermique sinusoïdal, a été déposé à la surface d'un substrat d'épaisseur supposée infinie. La mise en équation de ce modèle a débouché sur l'écriture d'une expression analytique pour les variations de température moyennes au niveau de l'élément chauffant. Nous avons vu qu'il était possible (sous couvert de certaines hypothèses) concernant les dimensions (largeur) de l'élément chauffant comparée à la LPT, de simplifier cette équation. Cette approche met alors en évidence deux régimes thermiques bien distincts : le régime thermique linéaire correspondant au cas idéal où l'élément chauffant est assimilable à une « ligne » ( $b \ll \delta$ ) et le régime thermique planaire correspondant au cas idéal d'un élément chauffant prenant la forme d'un « plan » ( $b \gg \delta$ ).

Deuxièmement, nous avons montré que l'utilisation de techniques de fabrication de la micro-électronique était particulièrement bien adaptée pour la réalisation des éléments chauffants à la surface des substrats à caractériser. Un protocole expérimental a été mis en place. Un descriptif détaillé du procédé de fabrication a été présenté.

Troisièmement, des mesures sur des solides diélectriques de référence ont été conduites de manière à valider le banc de mesure qui a été mis en place. Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées en utilisant plusieurs méthodes (méthode de la pente, à partir de la composante en quadrature de phase des variations de température et par ajustement en utilisant la méthode de réduction des moindres carrés) et ont été comparées aux valeurs communément acceptées dans la littérature. Un écart relatif de l'ordre de 5 % a été observé (sauf pour l'échantillon de saphir, où les valeurs recueillies dans la littérature sont disparates) permettant de conclure sur la validité du banc de mesure  $3\omega$ . Pour finir, nous avons aussi montré qu'après avoir déterminé la conductivité thermique, il était possible, à partir de la méthode  $3\omega$ , d'estimer la capacité thermique volumique à pression constante. Bien que les résultats obtenus sur la mesure de capacité thermique volumique ne soient pas aussi concluants que ceux obtenus pour les mesures de conductivité thermique, ils restent cependant encourageants. Des études complémentaires sont nécessaires à l'aboutissement de cette étude.

Une fois le banc de mesure validé, nous avons envisagé d'utiliser la méthode  $3\omega$  pour caractériser d'autres types d'échantillons. Ce sera l'objet des chapitres suivants.

## 2. INTRODUCTION À LA MÉTHODE $3\omega$ : MODÈLE DE CAHILL

## Chapitre 3

# Caractérisation des solides non diélectriques et des couches minces

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>65</b>
<b>3.2</b>	<b>Caractérisation des solides non diélectriques</b>	<b>66</b>
<b>3.3</b>	<b>Caractérisation des couches minces</b>	<b>69</b>
3.3.1	Couches minces : approche différentielle	69
3.3.2	Approche multi-couches	71
3.3.3	Limite de validité de l'approche différentielle	80
3.3.4	Caractérisation des couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium	82
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>86</b>

---

### 3.1 Introduction

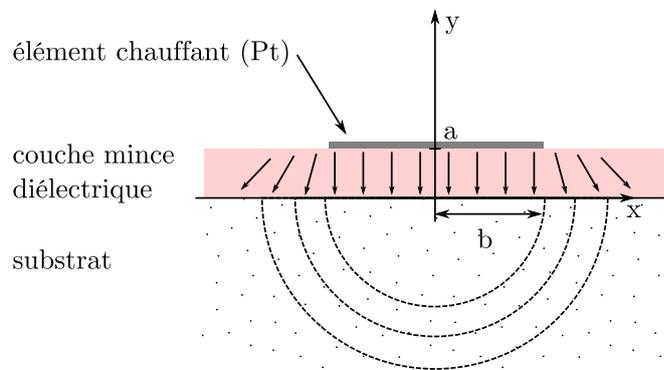
Le chapitre précédent a présenté en détail la méthode  $3\omega$  pour la caractérisation des solides diélectriques. Partant d'une approche électrique et d'une géométrie bien définie, un modèle thermique et les solutions analytiques correspondantes permettant la mesure de la conductivité thermique et de la capacité thermique volumique isobare ont été établis. Les mesures sur les solides diélectriques de référence ont permis la validation du banc de mesures expérimental. Dans les deux prochains chapitres, nous élargissons le cadre d'application de la méthode  $3\omega$ . En effet, nous étudions la possibilité de caractériser d'autres types de substrats et différents états de la matière : partant des solides non diélectriques, en passant par les couches minces jusqu'aux liquides et aux gaz.

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---

#### 3.2 Caractérisation des solides non diélectriques

Dans la continuité de ce qui a été présenté dans le chapitre précédent, il est légitime de vouloir étudier les propriétés de conduction thermique des solides non diélectriques tels que les métaux par exemple. Nous partons de l'idée qu'il est possible d'utiliser une méthode similaire à ce qui a été présenté précédemment, à savoir le dépôt d'une résistance métallique à la surface du substrat étudié. Pour ce faire, il est cependant nécessaire d'isoler électriquement l'élément chauffant de la surface du solide non diélectrique que l'on souhaite caractériser.



**FIGURE 3.1 : Caractérisation des solides non diélectriques et des couches minces**  
- Schéma représentant vu de coté le modèle utilisé pour la caractérisation des solides non diélectriques et des couches minces : les flèches représentent le flux thermique dans la couche de diélectrique, les pointillés les isothermes dans le substrat.

La solution pour laquelle nous avons opté, est l'utilisation d'une couche mince de nitrure de silicium (ou de dioxyde de silicium) déposée à la surface du métal. Ce film mince diélectrique assurera l'isolation électrique et sera ajouté avant l'évaporation de la couche mince de platine qui sera structuré pour former l'élément chauffant. La géométrie est présentée sur la Figure 3.1. L'utilisation de couches minces, au vu de leurs très faibles épaisseurs (inférieures au micron), permet de ne perturber que faiblement le modèle thermique décrit précédemment. En effet, on peut considérer, et ce sera l'objet du prochain paragraphe, que la couche mince ajoute une résistance thermique indépendante de la fréquence, qui se traduit en terme d'amplitude de variations de température par un décalage vertical des courbes. Néanmoins, la pente de la composante en phase des variations de température reste inchangée et permet de remonter à la conductivité thermique du solide non diélectrique.

Cette approche a été mise en œuvre dans ce travail pour la caractérisation d'échantillons de titane, de vanadium et d'alliages à mémoire de forme nickel/titane (NiTi). La caractérisation de ces échantillons s'inscrit dans le cadre d'une coopération avec l'équipe « Thermomécanique des matériaux » du Laboratoire de Mécanique et Génie

## 3.2 Caractérisation des solides non diélectriques

---

Civil de Montpellier (LMGC). Une des thématiques de recherche de cette équipe porte sur la localisation des changements de phase dans les alliages à mémoire de forme et l'estimation des sources de chaleur [62, 63]. Dans ce cadre, la connaissance précise des propriétés thermo-physiques des alliages à mémoire de forme de NiTi est incontournable. Alors qu'elles sont à l'heure actuelle mal connues, nous proposons ici de déterminer leur conductivité thermique grâce à la méthode  $3\omega$ .

Quatre échantillons ont été caractérisés : deux métaux, le titane et le vanadium et deux alliages de NiTi dont la composition est Ti-Ni 50,2 at.% (pourcentage atomique) et Ti-Ni 50,8 at.%. Expérimentalement, une étape de polissage mécanique a été nécessaire avant les dépôts des couches minces de nitrure de silicium. Les couches minces de diélectrique assurant l'isolation électrique ont été déposées par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). La suite de procédé de fabrication est semblable à ce qui a été détaillé dans le chapitre 2.

Les problématiques liées à l'épaisseur finie du substrat déjà rencontrées dans le chapitre précédent concernant l'échantillon de saphir mono-cristallin sont ici à nouveau d'actualité. En effet, les métaux ayant en règle générale une diffusivité thermique élevée ( $> 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), la plage de fréquences correspondant au régime thermique linéaire se trouve sensiblement réduite étant donnée l'épaisseur des échantillons (environ  $500 \mu\text{m}$ ). La plage de fréquences utilisable se situe au dessus de 300 Hz.

..... A.N. ....

À titre de rappel (*cf.* chapitre 2) la fréquence « basse » limitant la mesure, conséquence de l'épaisseur finie du substrat, est donnée par :

$$f_{\text{linéaire}} > \frac{25D_s}{\pi t_s^2}$$

où  $D_s$  est la diffusivité thermique du solide non diélectrique et  $t_s$  son épaisseur.

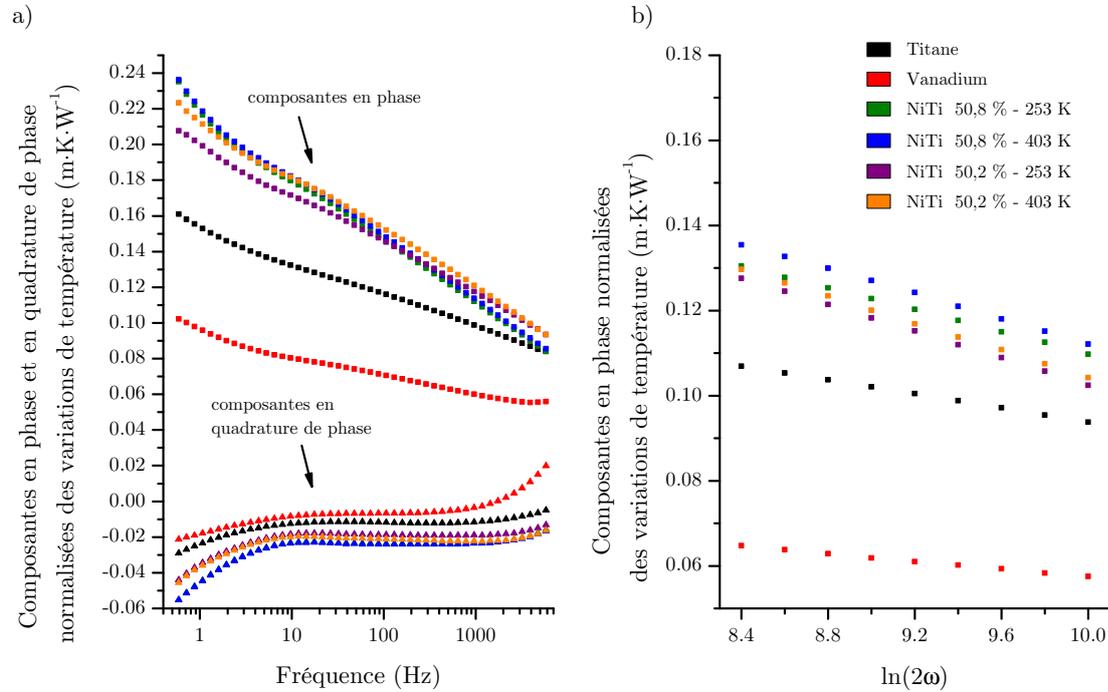
$$f_{\text{linéaire}} > \frac{25 \times 10^{-5}}{\pi(500 \times 10^{-6})^2} \approx 318 \text{ Hz}$$

.....

Les composantes en phase et en quadrature de phase normalisées des variations de température sont présentées sur la Figure 3.2 a), page 68. La conductivité thermique a été obtenue à partir de la méthode de la pente mesurée sur la plage de fréquence 350 Hz-1,5 kHz, *cf.* Figure 3.2 b).

Pour les alliages de NiTi, on s'intéresse à la conductivité thermique en fonction de la phase méta-stable dans laquelle se trouve l'échantillon. Les phases martensitique et austénitique sont des phases stables respectivement à « basse » et à « haute » température.

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES



**FIGURE 3.2 : Caractérisation de solides non diélectriques** - Le graphe a) montre les composantes en phase et en quadrature en fonction de la fréquence. Le graphe b) montre uniquement la partie correspond au régime thermique linéaire de la composante en phase.

A température ambiante (298 K), la phase stable pour l'alliage Ti 50,2 at.% Ni est la phase martensite alors que la phase stable pour l'alliage de Ti 50,8 at.% Ni est la phase austénite. Pour être sûr d'avoir un matériau totalement martensitique ou austénitique, les deux échantillons de Ti 50,2 at.% Ni et Ti 50,8 at.% Ni ont été placés pendant 1 heure à 253 K et 403 K, avant d'être caractérisé grâce à la méthode  $3\omega$  en utilisant le régime linéaire. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.1 ci-dessous. On peut noter qu'il existe un écart de conductivité thermique significatif entre les deux phases.

	Conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	
titane	20,287	
vanadium	34,073	
<i>phase</i>	martensite	austénite
NiTi 50,2 %	12,654	
NiTi 50,8 %		10,192

**TABLEAU 3.1 :** Mesures de conductivité thermiques à 298 K pour des solides non diélectriques : titane, vanadium et alliages à mémoire de forme nickel/titane.

Pour conclure sur la caractérisation de solides non diélectriques, nous avons vu qu'il était possible d'adapter la méthode  $3\omega$  pour la caractérisation des métaux et des alliages. L'utilisation d'une couche mince de nitrure de silicium permet d'assurer l'isolation électrique du substrat sans remettre en question le modèle thermique développé pour les solides diélectriques. La caractérisation thermique d'alliages à mémoire de forme de nickel/titane a montré une différence de conductivité thermique en fonction de la phase dans laquelle se trouve l'échantillon. La régression linéaire permettant d'estimer la conductivité thermique se fait cependant sur une plage de fréquences réduite en raison de la diffusivité thermique élevée des substrats étudiés.

Dans cette première partie, les couches minces ont été utilisées pour leurs propriétés diélectriques comme un outil permettant la caractérisation thermique des métaux. Dans la suite de ce chapitre, elles seront l'objet de l'étude, nous nous intéressons à leurs propriétés thermo-physiques. Ce travail s'inscrit dans la continuité de ce qui a été vu précédemment car la géométrie considérée (décrite sur la Figure 3.1) reste dans un premier temps strictement identique.

### 3.3 Caractérisation des couches minces

Depuis sa première utilisation en 1990, la méthode  $3\omega$  a fait l'objet de nombreuses recherches. L'une des possibles applications est la caractérisation des couches minces [64, 65, 66]. Les termes « couches minces » renvoient à un matériau qui présente une épaisseur allant de la dizaine de nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Ce sont des matériaux à faible dimensionnalité : les couches minces sont qualifiés de matériaux bidimensionnels, ce qui en fait des matériaux anisotropes par essence. Deux directions préférentielles sont à différencier, celle parallèle au plan de la couche distinguée par l'indice ( $//$ ) à laquelle le qualificatif planaire est attribué et celle normale au plan de la couche mince associée à l'indice ( $\perp$ ) et qualifiée de perpendiculaire.

Les couches minces jouent aujourd'hui un rôle prépondérant dans les applications liées à la micro-électronique et aux MEMS. En effet, l'évacuation de la chaleur dans ce type de système devient toujours plus problématique avec la diminution des tailles et l'augmentation des fréquences de fonctionnement. Il est donc indispensable de connaître les propriétés thermiques des matériaux utilisés pour optimiser le design des micro-systèmes et la gestion de l'évacuation de la chaleur [6, 7].

#### 3.3.1 Couches minces : approche différentielle

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux propriétés thermo-physiques des couches minces, et en particulier à la conductivité thermique. La géométrie du présent problème est identique à celle décrite précédemment, *cf.* Figure 3.1, page 66. Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés aux solides non diélectriques, la couche mince jouait le rôle d'isolant électrique. À l'inverse, ici nous nous focalisons sur

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---

l'étude de la couche mince, le substrat servant uniquement de support mécanique.

Sous certaines conditions, qui seront détaillées par la suite, l'expression des variations de température au niveau de l'élément chauffant, situé à la surface de l'empilement couche mince/substrat, peut s'écrire de la manière suivante [64, 65] :

$$\Delta T_{s+cm} = \Delta T_s + \Delta T_{cm} = \Delta T_s + \frac{P}{l} \frac{a}{2b\lambda_{\perp}} \quad (3.1)$$

où  $a$  est l'épaisseur de la couche mince et  $\lambda_{\perp}$  la conductivité thermique dans la direction normale au plan de la couche mince ; les autres notations restant inchangées. Nous nous dispenserons, pour alléger les équations, de l'indice *rms* renvoyant à la puissance électrique dissipée, elle sera notée simplement  $P$ . Les termes  $\Delta T_s$  et  $\Delta T_{s+cm}$  renvoient respectivement aux variations de température obtenues dans le cas du substrat seul et celles obtenues dans le cas du même substrat surmonté de la couche mince que l'on souhaite étudier. Le terme  $\Delta T_{cm}$  correspond à l'élévation de température (ou diminution si la couche mince est plus conductrice que le substrat) au niveau de l'élément chauffant résultant de la présence de la couche mince entre le capteur et le substrat.

L'hypothèse sous-jacente nécessaire à l'écriture de cette équation est que le transfert thermique est unidirectionnel dans la couche mince. Cette dernière hypothèse est vérifiée si la conductivité thermique du substrat est très supérieure à celle de la couche mince. En effet, en considérant le cas limite où la couche mince déposée est du même matériau que le substrat, la température mesurée avec ou sans couche mince doit être identique. Ce qui, au vu de l'équation 3.1, revient à dire que le terme  $\Delta T_{cm}$  doit être négligeable devant  $\Delta T_s$  et donc que  $\lambda_{\perp}$ , qui n'est autre que la conductivité thermique du substrat dans la situation hypothétique envisagée, doit être grande comparée celle de la couche mince. Une discussion détaillée de la limite de validité de cette approche sera proposée au paragraphe 3.3.3, page 80.

Dès lors que cette hypothèse est réalisée, la variation de température au travers de la couche mince s'écrit comme le produit du flux thermique et de la résistance thermique. La couche mince peut alors être modélisée par un parallélépipède de surface  $2b \times l$  et d'épaisseur  $a$ . Sa résistance thermique prend alors la forme suivante :

$$R_{th} = \frac{\Delta T_{cm}}{P} = \frac{\text{longueur}}{\text{section} \times \lambda} = \frac{a}{2bl\lambda_{\perp}}$$

Il est donc nécessaire de connaître les variations de température au travers de la couche mince pour remonter à la conductivité thermique de la couche mince. Il est intéressant de noter que  $\Delta T_{cm}$  est indépendant de la fréquence à laquelle est injecté le courant. La manière de mesurer cette quantité est la suivante : deux échantillons sont fabriqués, un premier où le capteur est déposé directement sur le substrat, un deuxième où le capteur est déposé sur la couche mince, elle-même déposée sur le substrat. La courbe  $\Delta T_{s,x}(\omega)$  est tracée en fonction de la fréquence en utilisant le premier échantillon. La

courbe  $\Delta T_{s+cm,x}(\omega)$  est obtenue à partir du deuxième échantillon. On obtient  $\Delta T_{cm}(\omega)$  par simple différence des deux séries de mesures. La courbe résultante est supposée être indépendante de la fréquence dans la limite du modèle présenté : on parle d'« approche différentielle ».

#### 3.3.2 Approche multi-couches

Le paragraphe précédent a présenté une méthode de caractérisation directe dédiée aux couches minces, basée sur la méthode  $3\omega$ . Certaines hypothèses de travail ont cependant été nécessaires pour y aboutir. Le problème envisagé correspond en fait à une situation plus générale à savoir l'établissement de l'expression des variations de température pour des systèmes constitués d'un empilement de multiples couches. Dans cette optique, nous considérerons des géométries de complexité croissante qui permettront de converger vers cet objectif. Les géométries envisagées seront de plus réutilisées dans le chapitre suivant ayant trait à la caractérisation des liquides.

Le paragraphe suivant est dans premier temps consacré à l'obtention d'une solution analytique gouvernant l'expression des variations de température pour un capteur déposé sur un substrat et surmonté d'un autre milieu (fluide par exemple).

##### 3.3.2.1 Considérations théoriques

Pour commencer, une approche alternative à celle détaillée au chapitre 2, tenant compte uniquement du substrat, est proposée. Bien que moins parlante d'un point de vue physique, celle-ci présente l'avantage d'être plus systématique et permet surtout d'aller plus loin que le modèle développé par Cahill. Cette approche plus mathématique permet en effet d'introduire un formalisme qui offre la possibilité de généraliser à un système multi-couches.

###### ▷ Substrat seul

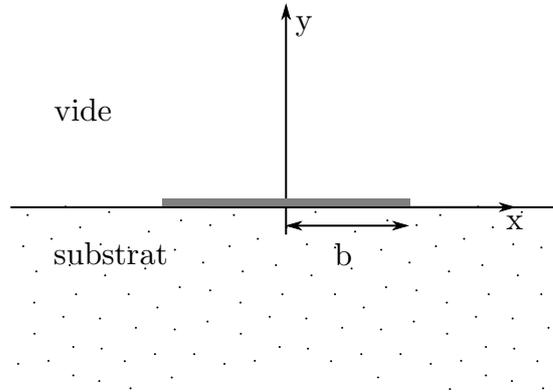
Même si le point de départ reste l'équation de la chaleur, la complexification de la géométrie ne permet plus une approche unidirectionnelle (1D) mais oblige à considérer un modèle bidimensionnel. De plus, ici, l'apport d'énergie sera directement inclus dans le modèle sous la forme d'un terme de création d'énergie dans l'équation de la chaleur. Cette dernière s'écrit, dans un système de coordonnées cartésiennes à deux dimensions (2D), de la manière suivante :

$$\lambda \left( \frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial y^2} \right) + Q(x, y, t) = (\rho C_p) \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} \quad (3.2)$$

où  $Q$  est le terme de production linéique de chaleur en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ . (Ox) correspond à l'axe planaire et (Oy) à l'axe perpendiculaire.

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---



**FIGURE 3.3 : Approche multi-couches** - Schéma représentant la capteur déposé sur le substrat seul, idéalement surmonté de vide de manière à négliger les pertes thermiques à travers la surface.

Étant donnée la forme du courant injecté et considérant le régime quasi-permanent établi, le terme de production de chaleur s'écrit de la manière suivante :

$$Q = \tilde{Q} \exp(2i\omega t)$$

Il est alors naturel de chercher des solutions harmoniques au problème. L'équation 3.2 prend la forme ci-dessous :

$$T = \tilde{T} \exp(2i\omega t)$$

$$\lambda \left( \frac{\partial^2 \tilde{T}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{T}(x, y)}{\partial y^2} \right) + \tilde{Q}(x, y) - 2i\omega (\rho C_p) \tilde{T}(r) = 0 \quad (3.3)$$

Dans la limite où la source de chaleur peut être considérée comme une « ligne » de chauffe infiniment longue, il est possible d'écrire (on rappelle que  $\delta$  est la distribution de Dirac) :

$$0 < x < b \quad \tilde{Q} = \frac{P}{l} \delta(x) \delta(y)$$

En appliquant une transformée de Fourier par rapport à la variable  $x$  à l'équation 3.3, on obtient :

$$\lambda \left( -\eta^2 \hat{T} + \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial y^2} \right) + \frac{P}{l} \delta(y) - 2i\omega \rho C_p \hat{T} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial y^2} - (\eta^2 + 2i\omega \rho C_p) \hat{T} + \frac{P}{l\lambda} \delta(y) = 0$$

En posant  $k = (\eta^2 + 2i\omega \rho C_p)^{1/2}$ , on obtient une équation aux dérivées partielles du second ordre, dont la solution homogène est donnée par une somme d'exponentielles :

$$\hat{T} = c_1 \exp(ky) + c_2 \exp(-ky)$$

### 3.3 Caractérisation des couches minces

où les constantes  $c_1$  et  $c_2$  sont des constantes déterminées par les conditions aux limites.

Une première constante est déterminée en écrivant que le substrat, considéré comme infiniment épais, ne subit pas de variations de température suffisamment loin de la surface :

$$\lim_{y \rightarrow -\infty} \hat{T}(y, t) = 0 \implies c_2 = 0$$

La deuxième constante est obtenue en intégrant l'équation 3.3, entre  $y = 0^-$  et  $y = 0^+$  (ceci revient à calculer le flux d'énergie apportée par la source de chaleur en  $y = 0$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} \Big|_{y=0} &= \frac{P}{l\lambda} \\ c_1 k &= \frac{P}{l\lambda} \\ \hat{T} &= \frac{P}{l\lambda} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + 2i\omega\rho C_p}} \exp(ky) \end{aligned}$$

Cette expression permet, grâce à une transformée de Fourier inverse et en moyennant sur la largeur du fil, de remonter à l'expression des variations de température au niveau de l'élément chauffant ( $y = 0$ ) établie dans le chapitre 2. De nouvelles notations sont introduites ici :  $k_s = \sqrt{\eta^2 + 2i\omega(\rho C_p)_s}$  où l'indice  $s$  correspond au substrat.

$$\hat{T}_{norm} = \frac{1}{\lambda_s k_s} \quad (3.4)$$

$$\Delta T_s = \frac{P}{l\pi} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2} \hat{T}_{norm}(\eta) d\eta$$

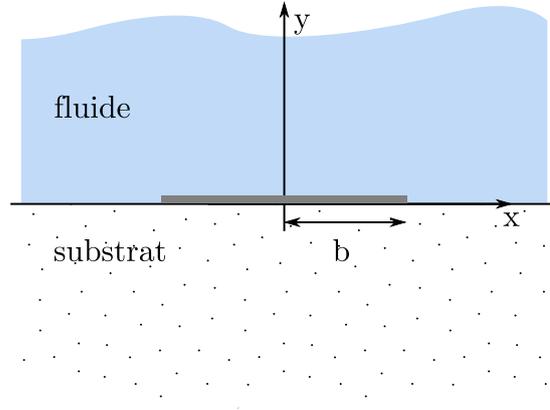
Il est intéressant de noter qu'il est possible d'obtenir les variations de température au niveau du capteur directement à partir de  $\hat{T}_{norm}$ , qui est la transformée de Fourier des variations des température pour une ligne source. L'expression de  $\hat{T}_{norm}$  est fonction de la géométrie et des propriétés thermo-physiques et peut être exprimée de façon systématique. Deux géométries supplémentaires seront envisagées par la suite : le substrat surmonté par un fluide et le substrat surmonté d'une couche de diélectrique et d'un fluide. Ces géométries seront exploitées dans le chapitre suivant qui traite de la caractérisation des fluides par la méthode  $3\omega$ .

#### ▷ Substrat surmonté par un fluide

La nouvelle géométrie considérée est schématisée sur la Figure 3.4, page 74. La façon d'aborder le problème est strictement identique à celle décrite dans le paragraphe précédent. Ainsi, en négligeant les phénomènes de convection dans le fluide, il convient d'écrire l'équation de la chaleur dans le domaine du substrat puis dans celui du fluide (l'indice  $f$  renvoie au fluide).  $P_s$  et  $P_f$  sont les puissances dissipées respectivement dans

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---



**FIGURE 3.4 : Approche multi-couches** - Schéma représentant le capteur à l'interface entre le substrat et le fluide.

le substrat et dans le fluide. Elles sont liées par la relation  $P = P_s + P_f$ , où  $P$  est la puissance totale dissipée.

$$\lambda_s \left( \frac{\partial^2 \tilde{T}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{T}(x, y)}{\partial y^2} \right) + \frac{P_s}{l} \delta(x) \delta(y) - 2i\omega(\rho C_p)_s \tilde{T}(x, y) = 0 \quad (3.5)$$

$$\lambda_f \left( \frac{\partial^2 \tilde{T}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{T}(x, y)}{\partial y^2} \right) + \frac{P_f}{l} \delta(x) \delta(y) - 2i\omega(\rho C_p)_f \tilde{T}(x, y) = 0 \quad (3.6)$$

En prenant la transformée de Fourier par rapport à  $x$  de l'équation précédente et en réutilisant la notation introduite précédemment  $k_j = \sqrt{\eta^2 + 2i\omega(\rho C_p)_j}$ ,  $j = (s, l)$ , on obtient le système d'équation :

$$\frac{\partial^2 \hat{T}_f}{\partial y^2} - k_f^2 \hat{T}_f + \frac{P_f}{l\lambda_f} \delta(y) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \hat{T}_s}{\partial y^2} - k_s^2 \hat{T}_s + \frac{P_s}{l\lambda_s} \delta(y) = 0$$

La solution de ces équations pour  $\hat{T}_f$  et  $\hat{T}_s$  est de la même forme que celle présentée dans le cas du substrat seul, à savoir la somme de deux exponentielles avec leur nombre d'onde complexe respectif :

$$\hat{T}_f = c_{f,1} \exp(-k_f y) + c_{f,2} \exp(+k_f y)$$

$$\hat{T}_s = c_{s,1} \exp(-k_s y) + c_{s,2} \exp(+k_s y)$$

où les constantes  $c_{f,1}$ ,  $c_{f,2}$ ,  $c_{s,1}$  et  $c_{s,2}$  sont déterminées à partir des conditions aux limites.

$$\lim_{y \rightarrow -\infty} \hat{T}_s(y, t) = 0 \implies c_{s,1} = 0$$

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} \hat{T}_f(y, t) = 0 \implies c_{f,2} = 0$$

La continuité de la température à l'interface substrat/fluide ( $y = 0$ ) impose que  $c_{s,2} = c_{f,1} = c$ . En exprimant le fait que la puissance apportée sous forme électrique  $P$  est dissipée dans le substrat et dans le fluide sous la forme d'un flux thermique, il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned} c\lambda_s k_s &= \frac{P_s}{l} \\ c\lambda_f k_f &= \frac{P_l}{l} \\ c &= \frac{1}{\lambda_s k_s + \lambda_f k_f} \frac{P}{l} \end{aligned}$$

D'où l'expression de la transformée de Fourier des variations de température au niveau du capteur ( $y = 0$ ) pour la configuration étudiée d'un substrat surmonté d'un milieu fluide.

$$\begin{aligned} \hat{T}_f(y = 0) = \hat{T}_s(y = 0) &= \frac{P}{l} \frac{1}{\lambda_s k_s + \lambda_f k_f} \\ \hat{T}_{norm} &= \frac{1}{\lambda_s k_s + \lambda_f k_f} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\Delta T_{s+f} = \frac{P}{l\pi} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2} \hat{T}_{norm}(\eta) d\eta$$

Cette équation analytique gouverne les variations de température au niveau d'un élément chauffant déposé sur un substrat et surmonté par un fluide. Tous les deux sont supposés être des milieux infinis.

#### ▷ Substrat surmonté d'une couche mince de diélectrique et d'un fluide

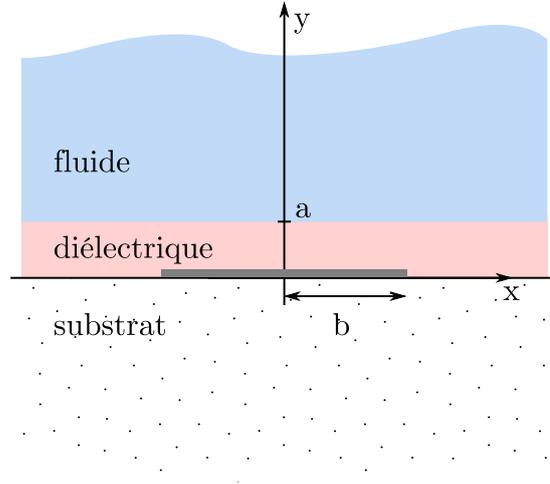
Nous envisageons maintenant le cas de figure où un élément chauffant est déposé à la surface d'un substrat, ce dernier étant surmonté d'une couche mince de diélectrique d'épaisseur notée  $a$  et d'un fluide, cf. 3.5, page 76. Cette configuration est envisagée car dans la pratique, les liquides étant parfois de mauvais isolants électriques, la couche mince diélectrique devra jouer ce rôle.

La forme des expressions pour les variations de température dans les différentes couches est semblable à ce qui a été vu précédemment. Les indices  $s, d, f$  renvoient respectivement au substrat, au diélectrique et au fluide.

$$\begin{aligned} \hat{T}_f &= c_{f,1} \exp(-k_f(y - a)) + c_{f,2} \exp(+k_f(y - a)) \\ \hat{T}_d &= c_{d,1} \exp(-k_d y) + c_{d,2} \exp(+k_d y) \\ \hat{T}_s &= c_{s,1} \exp(-k_s y) + c_{s,2} \exp(+k_s y) \end{aligned}$$

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---



**FIGURE 3.5 : Approche multi-couches** - Schéma représentant le capteur à l'interface entre le liquide et le substrat. Une couche mince diélectrique a été ajoutée sur le capteur pour assurer l'isolation électrique.

Les conditions aux limites permettent d'écrire directement que  $c_{s,1} = c_{f,2} = 0$ . Les deux équations de continuité de la variation de la température ainsi que de la continuité du flux en  $y = 0$  et  $y = a$ , permettent de déterminer les quatre constantes restantes. L'établissement de ces équations n'est pas présenté ici. Le résultat pour la transformée de Fourier des variations de température est donné par la relation suivante [67] :

$$\hat{T}_{norm} = \frac{1}{\lambda_d k_d} \frac{(1 + R_f) + (1 - R_f) \exp(-2k_d a)}{(1 + R_f)(1 + R_s) - (1 - R_f)(1 - R_s) \exp(-2k_d a)}$$

$$R_j = \frac{\lambda_j k_j}{\lambda_d k_d}$$

L'approche précédente est généralisable à toutes sortes de configurations multi-couches. La démarche à suivre est alors la suivante : commencer par écrire les équations de la chaleur pour chacun des domaines. Ces dernières sont réécrites dans l'espace de Fourier et prennent la forme d'équations différentielles aux dérivées partielles du second ordre dont les solutions sont une combinaison linéaire d'exponentielles. La continuité de la température ainsi que la conservation du flux de chaleur déterminent les constantes d'intégration. Le traitement complet de ce problème a été fait par Borca-Tascui *et al.* [68]. La généralisation à un modèle multi-couches est présentée dans le paragraphe suivant.

#### 3.3.2.2 Généralisation : système multi-couches

Le système considéré est un empilement de plusieurs couches à la surface d'un substrat semi-infini ou d'épaisseur finie. Le fil de chauffé est situé au sommet de l'empilement. Nous généralisons ici la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Elle

### 3.3 Caractérisation des couches minces

fait cependant abstraction de la capacité thermique du fil de chauffe et des résistances thermiques d'interface, mais elle prend en compte l'éventuelle anisotropie du transfert thermique dans le système. L'expression des variations de température au niveau de l'élément chauffant est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta T = \frac{-P}{\pi l \lambda_{\perp,1}} \int_0^{\infty} \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(b\eta)}{(b\eta)^2} d\eta \quad (3.8)$$

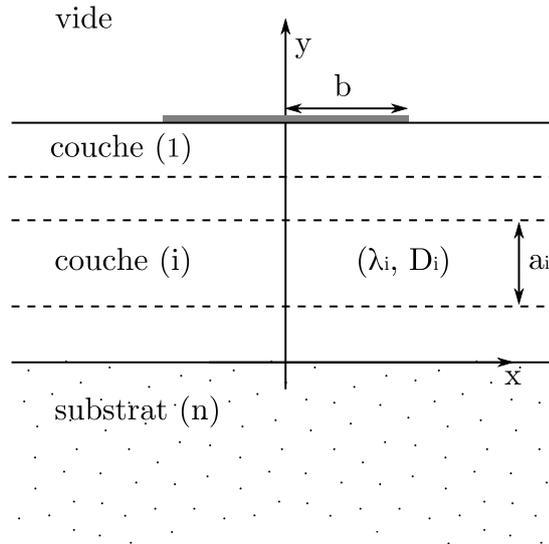
$$A_{i-1} = \frac{A_i \frac{\lambda_{\perp,i} B_i}{\lambda_{\perp,i-1} B_{i-1}} - \tanh(\varphi_{i-1})}{1 - A_i \frac{\lambda_{\perp,i} B_i}{\lambda_{\perp,i-1} B_{i-1}} \tanh(\varphi_{i-1})} \quad (3.9)$$

$$B_i = \left( \lambda_{xy} \eta^2 + \frac{i2\omega}{D_i} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\varphi_i = B_i a_i \quad (3.11)$$

$$\lambda_{xy} = \frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_{\perp}} \quad (3.12)$$

où  $n$  est le nombre total de couches. L'indice  $i$  renvoie à la  $i^{\text{ième}}$  couche en partant du dessus.  $a_i$  correspond à l'épaisseur de la couche  $i$ . Les autres notations ont déjà été introduites précédemment. Un schéma reprenant les notations utilisées ainsi que la géométrie du modèle est schématisé sur la Figure 3.6.



**FIGURE 3.6 : Approche multicouches** - Schéma illustrant les notations introduites dans le modèle multi-couches proposé par Borca-Tascui *et al.* [68].

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---

Cette relation permet, partant du substrat, de remonter de proche en proche jusqu'à l'expression des variations de température au sommet de l'empilement. L'indice  $i = n$  correspond au substrat et permet d'initialiser la récurrence. Si le substrat est considéré semi-infini  $A_n = -1$ . Dans le cas où le substrat est d'épaisseur finie, deux cas de figure se présentent en fonction de la condition limite considérée pour la face arrière du substrat : une condition aux limites adiabatique (flux thermique nul au niveau de la face arrière) imposant  $A_n = -\tanh(B_n d_n)$  et une condition aux limites isotherme (variation de température nulle au niveau de la face arrière) s'écrivant  $A_n = -1/\tanh(B_n d_n)$ .

Les différents modèles ont été implémentés dans le logiciel de calcul numérique Matlab. Deux configurations ont été étudiées.

Dans la première configuration, les variations de température ont été tracées en fonction de la fréquence pour le substrat seul (verre pyrex 7740 :  $\lambda_s = 1,13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $D_s = 6,05 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), le même substrat surmonté d'un liquide (eau :  $\lambda_f = 0,601 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $D_f = 1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) et pour finir une géométrie identique où une couche mince d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  a été insérée entre le substrat et le liquide ( $\lambda_{cm} = 1$  ou  $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $D_{cm} = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Une deuxième configuration reprend cette dernière géométrie. On étudie l'influence de l'épaisseur de la couche mince (100 nm, 500 nm,  $1 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}$ ).

La première configuration est illustrée sur la Figure 3.7 a), page 79. On constate premièrement que la présence d'un liquide sur le solide diminue fortement l'amplitude des variations de température (courbes noire — et rouge —). En effet, dans le cas du solide seul, l'onde thermique diffuse uniquement dans un demi-espace, ce qui n'est plus le cas en présence du liquide. En outre, la présence d'une couche mince diélectrique sur l'élément chauffant, servant d'isolant électrique, ne vient perturber que très modérément le spectre de température (courbes rouge —, bleue — et verte —).

Deux cas de figure ont été envisagés. Un premier cas de figure dans lequel la conductivité thermique de la couche mince est inférieure à celle du liquide, le film mince joue alors le rôle d'isolant thermique. La courbe se décale pour la composante en phase vers le haut (courbe rouge —), mais la pente reste inchangée. Dans le deuxième cas de figure, au sein duquel la conductivité thermique de la couche mince est supérieure à celle du liquide, elle joue le rôle de conducteur thermique. Le décalage de la courbe se fait dans le sens opposé (courbe verte —). L'essentiel de la diffusion de l'onde thermique se fait dans le liquide, la couche mince du fait de sa petite masse thermique ne joue qu'un rôle d'interface.

Il est important de noter que, dans les deux cas, la présence de la couche mince laisse la pente de la courbe inchangée : cette remarque jouera un rôle important lorsque nous envisagerons la caractérisation des fluides.

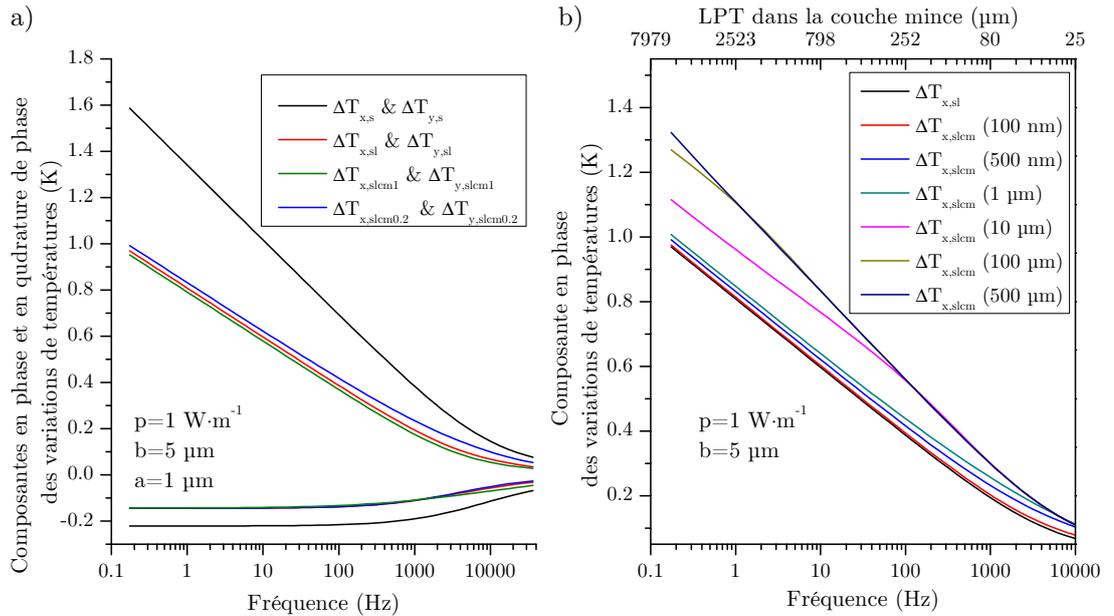
Le graphe présenté Figure 3.7 b), page 79, illustre l'influence de l'épaisseur de la couche mince sur le spectre de température. Tout d'abord, lorsque l'épaisseur de la couche mince est faible, comme expliqué précédemment, seul un décalage de la courbe

### 3.3 Caractérisation des couches minces

est observé (en raisonnant sur la composante en phase). Le capteur ne « voit » pas la couche mince.

Quand l'épaisseur de la couche mince augmente, on constate l'apparition d'un point d'inflexion dans la partie linéaire de la courbe. La notion de LPT joue ici à nouveau un rôle important. En effet, lorsque la LPT devient du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche, une transition est observée. A basses fréquences, l'onde thermique diffuse à la fois dans la couche mince et dans le liquide. Allant vers les hautes fréquences la LPT diminue. L'onde thermique sera finalement confinée dans la couche mince, sans pénétrer dans le liquide. La fréquence pour laquelle cette transition apparaît dépend uniquement de la diffusivité thermique de la couche mince.

Lorsque l'épaisseur du film est vraiment importante, l'utilisation des termes « couche mince » devient discutable soit dit en passant, la courbe obtenue dépend uniquement des propriétés thermo-physiques de la couche mince : le capteur ne « voit » plus le liquide.



**FIGURE 3.7 : Approche multi-couches** - Figures illustrant a) les variations de température en phase et en quadrature de phase en fonction de la fréquence pour les différentes géométries : solide, solide/fluide, solide/couche mince diélectrique/fluide; b) la composante en phase des variations de température pour la dernière géométrie citée où l'influence de l'épaisseur de la couche mince est étudiée.

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---

#### 3.3.3 Limite de validité de l'approche différentielle

L'approche différentielle introduite précédemment suppose que la conduction thermique dans la couche mince étudiée est unidirectionnelle (1D). En réalité, ce n'est évidemment pas le cas, car une partie de la chaleur dissipée diffuse dans le plan de la couche mince, mettant en jeu la conductivité thermique planaire ( $\lambda_{//}$ ) de cette dernière. Une discussion détaillée de la limite de validité du modèle est proposée à ce stade, mettant en exergue les principaux paramètres à considérer pour que l'hypothèse du transfert thermique 1D soit valide.

Il s'agit ici de comparer le modèle 1D où la conductivité thermique perpendiculaire ( $\lambda_{\perp}$ ) est obtenue à partir de l'équation 3.1 (rappelée ci-dessous) et un modèle plus complet 2D, prenant en compte d'une part l'anisotropie de la conduction thermique et d'autre part la géométrie du capteur utilisé.

$$\Delta T_{cm} = \Delta T_{s+cm} - \Delta T_s = \frac{P_{rms}}{l} \frac{a}{2b\lambda_{\perp}}$$

Le modèle multi-couches, donné par les équations 3.8 à 3.12, se résume dans le cas présent à une géométrie à deux couches : la couche mince étudiée et le substrat (supposé infini). L'élévation de température due à la présence de la couche mince prend alors la forme suivante [68] :

$$\Delta T_{cm} = \frac{P_{rms}}{l} \frac{a}{2b\lambda_{\perp}} C_{\lambda} S_{xy} \quad (3.13)$$

où le paramètre  $C_{\lambda}$  exprime le contraste entre les conductivités thermiques du substrat et de la couche mince étudiée. Le paramètre  $S_{xy}$  estime l'influence des transferts thermiques latéraux dans la couche mince. Les expressions de chacun de ces paramètres sont données ci-dessous :

$$C_{\lambda} = 1 - \frac{\lambda_{\perp}\lambda_{//}}{\lambda_s^2}$$

$$S_{xy} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(\eta)}{\eta^3} \frac{\tanh(\eta\beta)}{\left(1 + \frac{\sqrt{\lambda_{\perp}\lambda_{//}}}{\lambda_s} \tanh(\eta\beta)\right)} d\eta$$

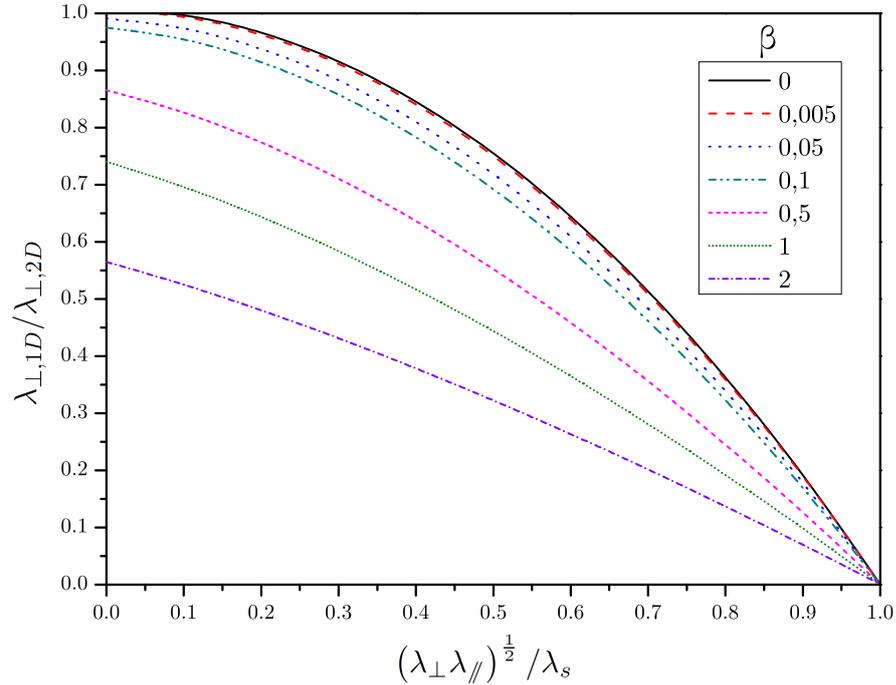
$$\beta = \sqrt{\lambda_{xy}(a/b)}$$

Le rapport entre la conductivité thermique donnée par le modèle unidirectionnel (noté 1D) et celle obtenue à partir du modèle multi-couches (noté 2D) en utilisant l'approche différentielle dépend directement des paramètres  $C_{\lambda}$  et  $S_{xy}$  :

$$\frac{\lambda_{\perp,1D}}{\lambda_{\perp,2D}} = C_{\lambda} S_{xy}$$

Ce rapport est calculé pour différents ratios de conductivité thermique  $(\lambda_{//}\lambda_{\perp})^{1/2}/\lambda_s$  et pour différentes valeurs de  $\beta$ . Ce dernier paramètre gouverne l'expression de  $S_{xy}$  et est fonction de l'anisotropie et de l'influence du rapport de l'épaisseur de la couche sur la

largeur de l'élément chauffant. La Figure 3.8 donne l'erreur du modèle 1D (écart relatif entre la conductivité thermique 1D et la conductivité thermique obtenue à partir du modèle 2D) en fonction du contraste de conductivité thermique entre la couche mince et le substrat pour différentes valeurs de  $\beta$  (tenant compte de l'incidence des transferts thermiques latéraux).



**FIGURE 3.8 : Limite théorique de l'approche différentielle unidirectionnelle pour les couches minces** - Courbes comparant les conductivités thermiques mesurées par l'approche différentielle pour un modèle 2D par rapport au modèle unidirectionnel. Les courbes sont tracées en fonction du contraste des conductivités thermiques couche mince/substrat et pour différentes valeurs de  $\beta$ .

On constate que l'approximation faite dans le modèle 1D n'est strictement valable que lorsque  $C_\lambda$  et  $S_{xy}$  tendent vers 1. En d'autres termes, lorsque le contraste entre les conductivités thermiques substrat/couche mince est grand et que les transferts thermiques latéraux sont négligeables. Cependant, même lorsque les transferts thermiques latéraux sont faibles ( $\beta \rightarrow 0$ ), le contraste des conductivités thermiques joue un rôle primordial et doit être aussi grand que possible pour avoir une bonne estimation de la conductivité thermique en utilisant un modèle 1D.

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---

#### 3.3.4 Caractérisation des couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium

Dans le cadre des activités du laboratoire, les couches minces d'oxyde et de nitrure de silicium déposées par PECVD sont largement utilisées. Leur utilisation pour des applications thermiques est courante. Aussi, dans ce paragraphe, il est question de caractériser la conductivité thermique de ces couches minces et ce pour différentes épaisseurs. L'approche différentielle présentée dans le paragraphe 3.3.1, équation 3.1, page 70, sera utilisée. Pour que cette approche soit valide, il est nécessaire, comme nous l'avons vu précédemment, que le gradient thermique dans la couche mince soit unidirectionnel d'une part et que le contraste de conductivité thermique couche mince/substrat soit important. Prenant en compte ces considérations, un substrat de saphir mono-cristallin orienté selon l'axe-c, déjà caractérisé au chapitre 2, a été utilisé. Il a été choisi pour ses qualités d'isolation électrique et sa conductivité thermique importante [56]. Une estimation du contraste des conductivités thermiques ainsi que celle du coefficient  $\beta$  permettent d'apprécier la validité de l'approche envisagée.

..... A.N. ....

Le substrat considéré est en saphir mono-cristallin orienté selon l'axe-c, ayant une conductivité thermique mesurée  $\lambda_s = 37,42 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Nous prendrons pour la valeur de la conductivité thermique de la couche mince celle de l'oxyde de silicium massif. Pour l'application numérique, l'anisotropie sera négligée  $\lambda_{xy} = 1$  (car très difficile à estimer) et la largeur du capteur sera choisie égale à  $10 \mu\text{m}$ . Plusieurs épaisseurs de couches minces seront envisagées, allant de la centaine de nanomètres jusqu'au micron.

$$(\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp})^{1/2} / \lambda_s = \frac{(1,39)^2}{37,42} \approx 0,052$$

$$\beta(100 \text{ nm}) = 0,01 ; \beta(500 \text{ nm}) = 0,05 ; \beta(1 \mu\text{m}) = 0,1$$

.....

Cette estimation simplifiée permet de justifier l'utilisation d'un modèle unidirectionnel. En effet, au vu des valeurs calculées, l'erreur commise en utilisant ce modèle reste acceptable, cf. Figure 3.8, page 81. Dans le cas le plus défavorable, pour une couche mince de l'ordre du micron, l'écart relatif entre le modèle 1D et 2D reste inférieur à 3 %.

Les couches minces de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium sont déposées par PECVD en adaptant le temps de dépôt de manière à ajuster l'épaisseur de la couche mince pour chaque couche, cf. Tableau 3.2, page 83. Le procédé de fabrication est identique à ce qui a déjà été vu. Les paramètres utilisés pour le dépôt de couches minces d'oxyde et de nitrure de silicium sont par ailleurs présentés dans l'annexe C.

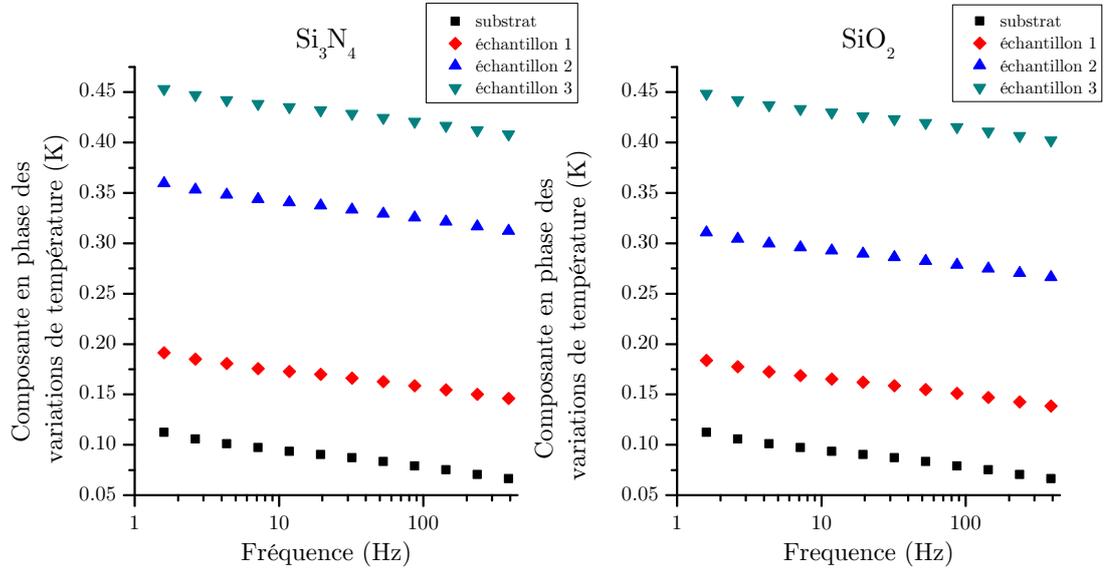
### 3.3 Caractérisation des couches minces

	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		SiO <sub>2</sub>	
	temps de dépôt (s)	épaisseur	temps de dépôt (s)	épaisseur
échantillon 1	150	180 nm	97	170 nm
échantillon 2	450	600 nm	290	600 nm
échantillon 3	750	1,01 μm	484	1,1 μm

**TABLEAU 3.2 :** Temps de dépôt et mesures des épaisseurs sur les échantillons de nitrure et d'oxyde de silicium.

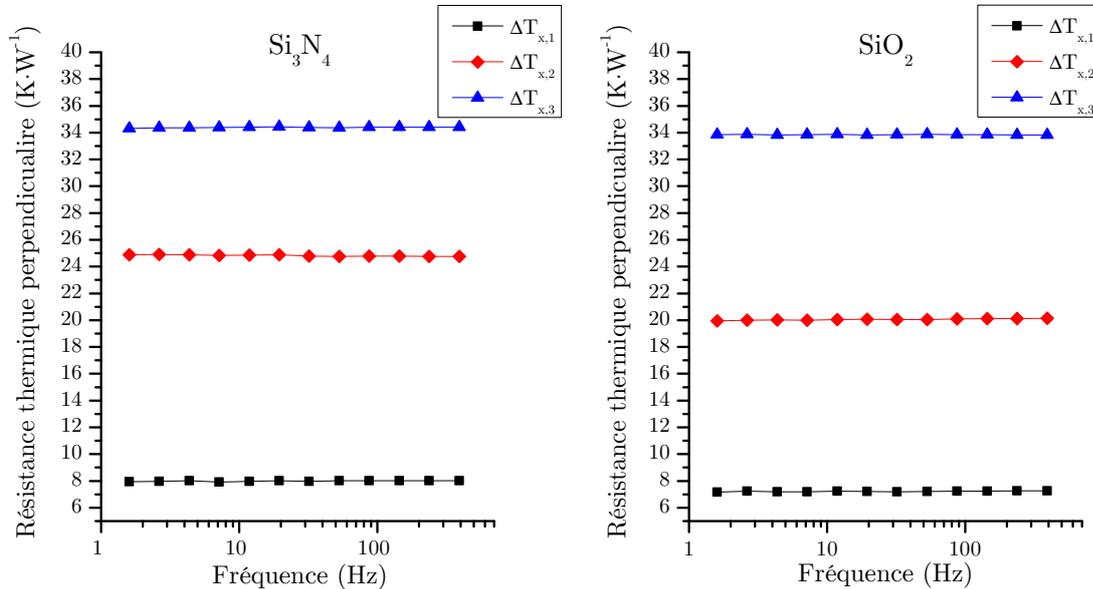
Les variations de température sont tracées en fonction de la fréquence, *cf.* Figure 3.9. L'approche différentielle consiste à comparer les courbes expérimentales des échantillons comprenant les couches minces à celle obtenue avec le substrat seul de manière à estimer la résistance thermique perpendiculaire introduite par les couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium. Les résistances thermiques pour chaque type de couches minces et pour chaque épaisseur sont données en fonction de la fréquence, *cf.* Figure 3.10, page 84. Ces dernières sont, comme escompté, constantes sur la plage de fréquences considérée. L'hypothèse de flux unidirectionnel dans la couche permet d'écrire la relation suivante entre la résistance thermique, les données géométriques et la conductivité thermique perpendiculaire de la couche mince :

$$R_{th,L,cm} = \frac{a}{2bl\lambda_{\perp}} \quad (3.14)$$



**FIGURE 3.9 :** Caractérisation des couches minces - Composantes en phase des variations de température pour des couches minces d'oxyde et de nitrure de silicium pour différentes épaisseurs déposées.

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES



**FIGURE 3.10 : Caractérisation des couches minces** - Résistances thermiques perpendiculaires introduites par les couches minces d'oxyde et de nitrure de silicium en fonction de la fréquence.

La largeur du fil de chauffe  $2b$  a été mesurée mécaniquement au moyen d'un profilomètre et « visuellement » grâce à des images obtenues par microscopie électronique à balayage, sur l'ensemble des échantillons. Les résultats sont très uniformes :  $10,1 \pm 0,15 \mu\text{m}$ . La longueur du fil  $l$  sera prise égale à 5 mm, car les déviations introduites sur ce paramètre par le procédé de photolithographie/gravure sont négligeables. Le Tableau 3.3 regroupe les valeurs moyennes des résistances obtenues pour chaque couche mince. La conductivité thermique perpendiculaire est alors déduite en utilisant l'équation 3.14 ci-dessus.

Les données expérimentales publiées sur l'oxyde de silicium sont relativement nombreuses. Ce n'est pas le cas pour le nitrure de silicium car ce type de films est souvent utilisé pour réaliser des structures suspendues. La conductivité thermique mesurée est donc, la plupart du temps, la conductivité thermique parallèle. Les résultats présentés sont néanmoins cohérents avec les valeurs proposées dans la littérature. Une comparaison est faite sur la Figure 3.11, page 85, où des graphes issus de la littérature donnant la conductivité thermique perpendiculaire en fonction de l'épaisseur de la couche mince sont présentées. Les données expérimentales sont confrontées à celles publiées par Yamane *et al.* pour l'oxyde de silicium et Lee *et al.* pour le nitrure de silicium. Nos points expérimentaux (+) sont ajoutés aux figures publiées par ces auteurs, reproduites de [64, 65, 66]. Pour le graphe présentant les résultats expérimentaux obtenus sur les couches de nitrure de silicium, une seule épaisseur a pu être comparée aux données

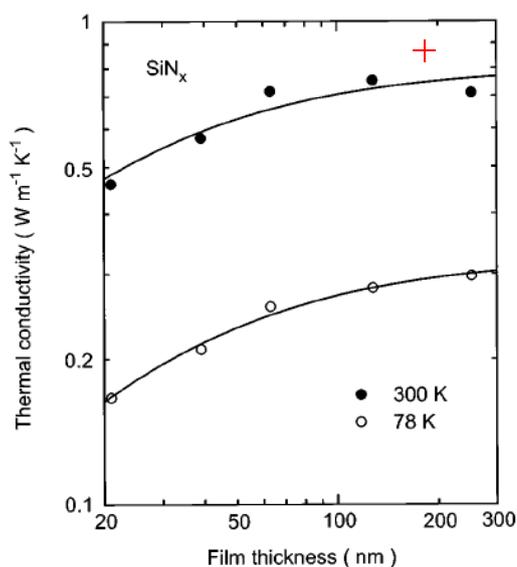
### 3.3 Caractérisation des couches minces

publiées par Yamane *et al.*. Néanmoins, on constate que les conductivités thermiques mesurées par la méthode  $3\omega$  pour des couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium sont cohérentes et comparables avec les données déjà publiées dans la littérature.

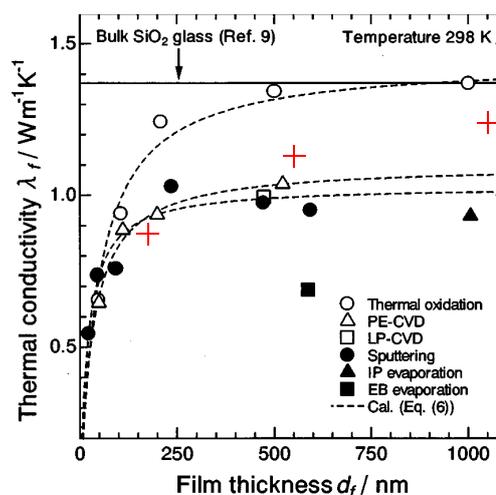
	$\text{Si}_3\text{N}_4$		$\text{SiO}_2$	
	$R_{\text{th},\perp}$ ( $\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ )	$\lambda_{\perp}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$R_{\text{th},\perp}$ ( $\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ )	$\lambda_{\perp}$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
échantillon 1	7,985	0,88	7,219	0,88
échantillon 2	24,823	0,94	20,05	1,12
échantillon 3	34,391	1,15	33,847	1,23

**TABLEAU 3.3** : Mesures de la résistance thermique et calcul de la conductivité thermique perpendiculaire résultante pour les couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium.

a) nitrure de silicium



b) dioxyde de silicium



**FIGURE 3.11** : Caractérisation des couches minces - Mesures de la conductivité thermique perpendiculaire comparées aux valeurs de la littérature. Les graphes ont été reproduits de [64] et [65].

### 3. CARACTÉRISATION DES SOLIDES NON DIÉLECTRIQUES ET DES COUCHES MINCES

---

#### 3.4 Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur la caractérisation de solides autres que les solides diélectriques massifs pour lesquels la méthode  $3\omega$  avait originellement été développée.

Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité d'utiliser la méthode  $3\omega$  pour mesurer la conductivité thermique de métaux. L'utilisation de couches minces diélectriques de nitrure de silicium permet de s'assurer de l'isolation thermique entre le substrat et l'élément chauffant, sans compromettre pour autant l'utilisation de la méthode de la pente. Les mesures réalisées montrent que, étant données les diffusivités thermiques importantes de ce type de substrats, la plage de fréquence correspondant au régime thermique linéaire et qui permet de déterminer la conductivité thermique se trouve réduite. Pour autant, les résultats restent valables. De plus nous avons montré, même si ce n'est pas ici le cœur de l'étude, qu'il est possible de distinguer la phase méta-stable dans laquelle se trouve les alliages de Nickel/Titane à partir d'une mesure de conductivité thermique.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation thermique des couches minces. Un modèle multi-couches analytique donnant les variations de température au niveau d'un élément chauffant, situé sur un empilement d'un nombre quelconque de couches, a été établi. Un modèle complémentaire simplifié unidirectionnel a aussi été proposé et a été comparé au modèle multi-couches de manière à définir ses limites d'application. Forts de cette étude, nous avons pu nous placer dans des conditions expérimentales qui permettent l'utilisation du modèle simplifié à partir duquel des couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium déposées par PECVD ont été caractérisées. La conductivité thermique perpendiculaire a été obtenue en fonction de l'épaisseur de la couche mince étudiée. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les valeurs de la littérature.

En conclusion de ce chapitre, nous pouvons dire que la méthode  $3\omega$  est un outil qui offre de nombreuses possibilités en termes de caractérisation de la matière à l'état solide. La conductivité thermique de solides diélectriques et non diélectriques, mais aussi celle de couches minces, a été mesurée. Il est toutefois nécessaire de s'assurer que les données utilisées pour remonter aux propriétés thermo-physiques ont bien été obtenues dans le régime thermique adéquate. Il s'agit aussi de contrôler que les hypothèses dont découlent les modèles théoriques utilisés sont vérifiées.

# Chapitre 4

## Caractérisation des fluides

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>87</b>
<b>4.2</b>	<b>Modèle de la conductivité thermique apparente</b>	<b>88</b>
4.2.1	Théorie	88
4.2.2	Mesures expérimentales sur des fluides communs	92
<b>4.3</b>	<b>Micro-fil suspendu immergé dans un fluide</b>	<b>99</b>
4.3.1	Modèle 1D omettant la capacité thermique du fil	99
4.3.2	Modèle 1D prenant en compte la capacité thermique du fil	100
4.3.3	Modèle 2D : Fil attaché aux deux extrémités et isolé thermiquement	104
4.3.4	Modèle 2D tenant compte de la capacité thermique du fil	107
4.3.5	Conclusions sur les différents modèles thermiques	109
4.3.6	Technologie : Micro-fil suspendu	112
4.3.7	Résultats expérimentaux	116
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>125</b>

---

### 4.1 Introduction

La caractérisation de la matière à l'état solide a été illustrée au travers des deux chapitres précédents. Dans la continuité de ce travail, il semble naturel d'envisager la caractérisation des fluides (liquides et gaz) afin d'étudier les possibilités qu'offre la méthode  $3\omega$  dans ce domaine. Les transferts thermiques au sein d'un fluide diffèrent grandement de ceux au sein d'un solide. Alors que la matière est figée dans les corps solides, dans un fluide, le transfert de chaleur s'accompagne inmanquablement de mouvements de la matière (convection). Pour caractériser les phénomènes de conduction thermique au sein d'un fluide, il conviendra donc de limiter autant que faire se peut les phénomènes de convection. Pour cela, les gradients de température doivent être contrôlés. Expérimentalement, la puissance injectée dans l'élément chauffant sera limitée de manière à engendrer des élévations de température de l'ordre de quelques kelvin.

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

Pour ce qui est des transferts thermiques radiatifs jouant un rôle important à hautes températures, nous les négligerons du fait des faibles variations de température.

### 4.2 Modèle de la conductivité thermique apparente

#### 4.2.1 Théorie

Le modèle présenté ici est ce qui pourrait être appelé le modèle de la « conductivité thermique apparente » et rejoint l'approche différentielle introduite pour la caractérisation des couches minces. La géométrie considérée pour ce modèle est celle décrite sur la Figure 3.4, chapitre 3, page 74, où un substrat est surmonté du fluide à caractériser. Dans cette configuration, les variations de température au niveau du capteur sont données par l'équation analytique suivante (*cf.* équation 3.7, page 75) :

$$T = \frac{P}{l\pi} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2} \frac{1}{\lambda_s k_s + \lambda_f k_f} d\eta \quad (4.1)$$

où les indices  $s$  et  $f$  correspondent respectivement au solide et au fluide.

Cependant, de manière à simplifier l'exploitation des courbes, l'équipe de Moon *et al.* [69] a introduit la notion de conductivité thermique apparente. L'idée initiale est de pouvoir mesurer la conductivité thermique (de liquides, dans le cas des recherches de Moon *et al.*) par la méthode de la pente comme cela a été fait pour les solides. Pour ce faire, un modèle approché a été établi. Leur approche consiste à superposer deux problèmes de conduction thermique, à savoir : le problème de conduction thermique ne tenant compte que du substrat et celui ne tenant compte que du liquide. Il est alors possible d'écrire dans chaque milieu l'expression simplifiée des variations de température au niveau du capteur en utilisant les équations introduites par Cahill établies dans le chapitre 2 :

$$\Delta T_s = \frac{P_s}{\pi l \lambda_s} \mathcal{H}(k_{s,0} b)$$

$$\Delta T_f = \frac{P_f}{\pi l \lambda_f} \mathcal{H}(k_{f,0} b)$$

où  $\mathcal{H}(x) \equiv -\ln(x) + \xi$ ,  $k_{j,0} = k_j(\eta = 0) = \sqrt{2i\omega(\rho C_p)_j}$  avec ( $j = s, f$ ) et  $P_s$  et  $P_f$  sont respectivement les puissances dissipées dans le substrat et le fluide.

En écrivant maintenant que la puissance totale  $P$  dissipée dans le capteur est la somme de celle dissipée dans le substrat et dans le fluide, on obtient :

$$P = P_s + P_f = \frac{\Delta T_s \pi l \lambda_s}{\mathcal{H}(k_{s,0} b)} + \frac{\Delta T_f \pi l \lambda_f}{\mathcal{H}(k_{f,0} b)}$$

Une fois cette équation écrite, l'hypothèse que les variations de température à la surface du substrat et du fluide sont égales sera faite [70] :

$$\Delta T_s = \Delta T_f = \Delta T_{app}$$

## 4.2 Modèle de la conductivité thermique apparente

---

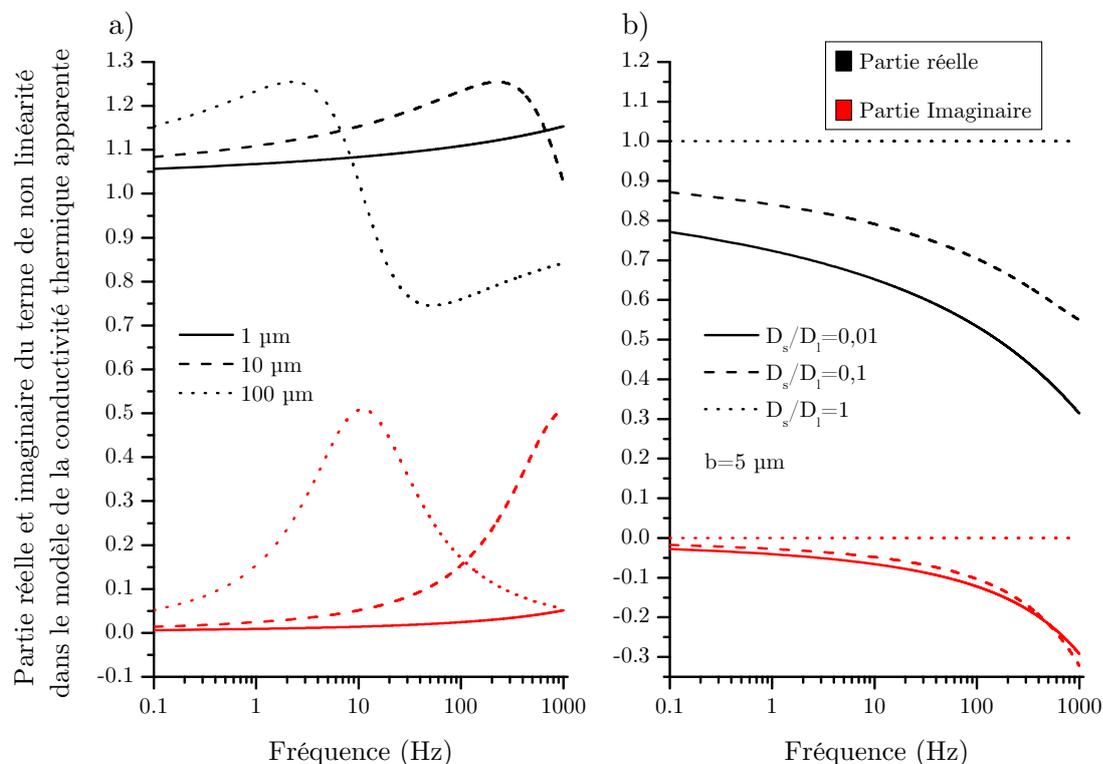
Cette hypothèse revient à négliger les transferts de chaleur entre solide et fluide : on utilise en fait le principe de superposition sans tenir compte des conditions aux limites. De prime abord, cette approche semble discutable, voire injustifiée. Cependant, nous verrons qu'elle permet dans une certaine mesure d'obtenir des résultats intéressants en limitant le traitement des données après mesure. Il est alors possible d'écrire pour la géométrie considérée, les variations de température au niveau du capteur de la manière suivante :

$$\Delta T_{app} = \frac{P}{l\pi(\lambda_s + \lambda_f)} \mathcal{H}(k_{f,0}b) \times \left[ \frac{1}{1 + \left( \frac{\lambda_s}{\lambda_s + \lambda_f} \left( \frac{\mathcal{H}(k_{f,0}b)}{\mathcal{H}(k_{s,0}b)} - 1 \right) \right)} \right] \quad (4.2)$$

Cette équation a été arrangée de sorte à faire apparaître une forme similaire à l'expression originelle de Cahill. En effet, en se limitant aux premiers termes de l'équation 4.2, une relation linéaire entre les variations de température et le logarithme népérien de la fréquence angulaire est mise en avant. L'objectif est, connaissant la conductivité thermique du substrat, de pouvoir remonter à celle du liquide par une simple régression linéaire. **La pente de la composante en phase des variations de température permet de calculer la conductivité thermique apparente qui, sous certaines conditions, est approchée par la somme de la conductivité thermique du substrat et de la conductivité thermique du liquide.** Il convient dès lors d'étudier l'influence du deuxième terme de l'équation 4.2, noté  $\mathcal{X}$ . Une étude complète serait complexe, aussi nous nous contenterons de montrer l'influence des différents paramètres que sont la demi-largeur du capteur  $b$  et le rapport des diffusivités thermiques du substrat et du fluide.

La Figure 4.1, page 90, donne l'évolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la fonction  $\mathcal{X}(\omega)$ . Ces deux termes doivent être pris en compte car ils jouent tous deux un rôle dans le calcul de la partie réelle des variations de température. Idéalement, ces deux composantes doivent être indépendantes de la fréquence. De plus, une partie réelle égale à 1, doublée d'une partie imaginaire nulle, conduiraient à une conductivité thermique apparente étant exactement la somme de celle du solide et du liquide.

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES



**FIGURE 4.1 : Modèle de la conductivité thermique apparente** - Le graphe a) montre l'influence de la largeur du capteur sur la fonction  $\mathcal{X}$ , de l'équation 4.2. Le graphe b) montre l'influence du rapport des diffusivités thermiques solide/fluide sur le terme  $\mathcal{X}$ .

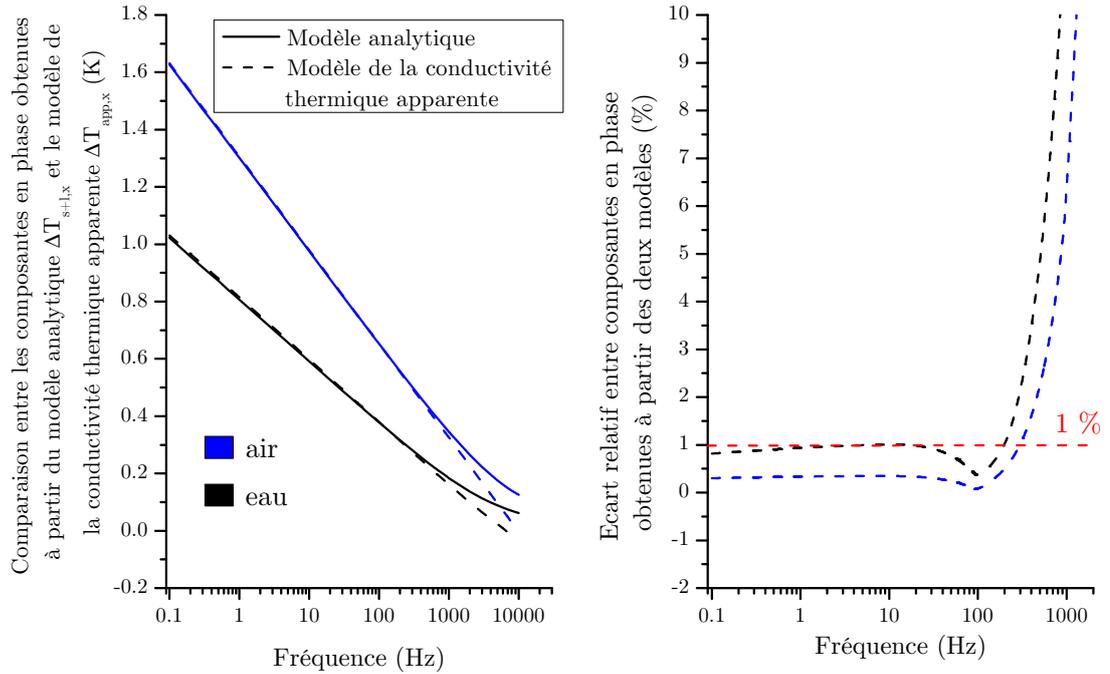
Concernant l'influence de la largeur du capteur, la Figure 4.1 a), page 90, tracée pour du Pyrex 7740 ( $\lambda_s = 1,13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $D_s = 6,05 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) surmonté d'eau ( $\lambda_f = 0,601 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $D_f = 1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), montre que plus la largeur diminue, plus la fonction  $\mathcal{X}$  tend vers le comportement idéal décrit précédemment. Pour ce qui est du rapport des diffusivités thermiques, plus ce rapport tend vers l'unité (la variation de conductivité thermique n'est ici pas prise en compte) plus l'influence du terme  $\mathcal{X}$  sur la mesure de la conductivité thermique du liquide diminue, *cf.* Figure 4.1 b) tracée pour un capteur de largeur  $10 \mu\text{m}$ . De plus, on observe que ces déviations sont d'autant plus importantes que la fréquence augmente. Dans la pratique, il sera intéressant d'utiliser un capteur ayant une largeur aussi petite que possible et de se limiter à une plage de fréquences sur laquelle l'erreur introduite par le modèle de la conductivité thermique apparente est acceptable.

La Figure 4.2, page 91 illustre le modèle de conductivité thermique apparente (substrat surmonté d'un fluide). Elle compare les composantes en phase des variations de température obtenues par implémentation du modèle analytique complet, équation 4.1,

## 4.2 Modèle de la conductivité thermique apparente

page 88 et le modèle de la conductivité thermique apparente présenté précédemment, équation 4.2. Les courbes sont tracées pour un substrat de verre surmonté d'eau d'une part et d'air d'autre part. L'écart relatif entre les composantes en phase pour chaque configuration est présenté en fonction de la fréquence. La pente de ces courbes permet de calculer ce qu'on a appelé la conductivité thermique apparente. On constate que le modèle approché, malgré l'hypothèse « grossière » utilisée pour l'établir, approxime remarquablement bien le modèle analytique précédemment proposé à condition de considérer une gamme de fréquences limitée.

D'après ce qui a été présenté précédemment, l'utilisation de la conductivité thermique apparente a été justifiée. Il est envisageable de mesurer la conductivité thermique du fluide en soustrayant, à la conductivité thermique apparente, celle du substrat mesurée préalablement.



**FIGURE 4.2 : Modèle de la conductivité thermique apparente** - Comparaison des courbes théoriques (parties réelles des variations de température) pour un capteur déposé sur un substrat de verre ( $\lambda_s = 1,13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $D_s = 6.05 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), surmonté d'un fluide : eau ( $\lambda_l = 0,601 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $D_l = 1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) et air ( $\lambda_s = 0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $D_s = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), tracé pour  $b = 5 \text{ }\mu\text{m}$  et  $p = 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Les erreurs relatives obtenues sur la mesure de conductivité thermique du fluide entre le modèle analytique complet et le modèle approché sont présentées dans le Tableau 4.1, page 92. Il est important de rappeler que cette erreur dépend de la plage de fréquences

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

étudiée. Les valeurs tabulées ont été obtenues pour deux plages de fréquence 0,1-10 Hz et 0,1-100 Hz. Le Tableau 4.1 conclue cette section en présentant les erreurs théoriques sur la mesure de « conductivité thermique apparente » permettant de remonter à la conductivité thermique d'un fluide. Ces estimations permettent de mettre en avant le bien-fondé de l'utilisation de la méthode pour la caractérisation des liquides et des gaz à condition de réduire la plage de fréquences utilisée pour la régression linéaire. **Cette méthode est particulièrement intéressante car elle s'avère facile à mettre en œuvre une fois qu'un banc de mesure pour la caractérisation des solides a été développé.** Cette approche sera utilisée dans le paragraphe suivant pour estimer la conductivité thermique de fluides communs.

Fluide	$\lambda$ calculé	Erreur relatives
<i>Unités</i>	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	%
eau	0,601 (théorique)	-
0,1-100 Hz	0,6134	2,233
0,1-10 Hz	0,6015	0,002
air	0,026 (théorique)	-
0,1-100 Hz	0,0307	18,077
0,1-10 Hz	0,0265	1,923

**TABLEAU 4.1 :** Erreurs relatives sur le calcul de la conductivité thermique à partir du modèle de la conductivité thermique apparente. Les valeurs sont obtenues par régression linéaire sur deux plages de fréquences différentes.

### 4.2.2 Mesures expérimentales sur des fluides communs

Ce paragraphe présente les résultats expérimentaux obtenus pour la mesure de conductivité thermique de fluides par la méthode de conductivité thermique apparente. Cette approche a été retenue dans un premier temps, car elle ne nécessite aucun développement supplémentaire d'un point de vue technologique. Le procédé de fabrication est identique à celui utilisé pour la caractérisation des solides. De plus le traitement de données consécutif à la mesure est simple et consiste en une régression linéaire.

#### 4.2.2.1 Caractérisation des liquides

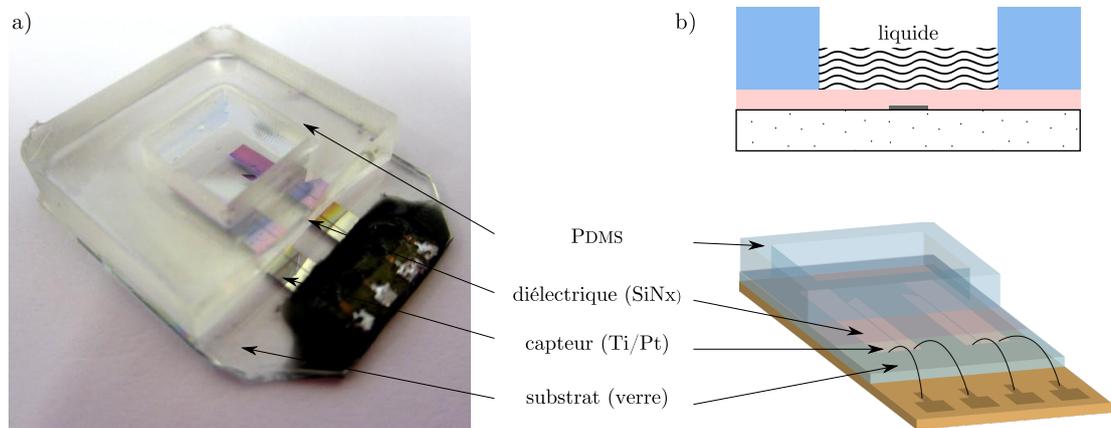
Les liquides suivants ont été étudiés : eau désionisée (résistivité  $15 M\Omega \cdot cm$ , à 300 K), éthylène glycol ( $C_2H_6O$ , Sigma Aldrich, P.A.), méthanol ( $CH_3OH$ , Prolabo, P.A.), éthanol ( $C_2H_5OH$ , Prolabo, P.A.), acétone ( $C_2H_5OH$ , Sigma Aldrich, P.A.), isopropanol ( $C_3H_7OH$ , Sigma Aldrich, P.A.).

Le dispositif expérimental illustré sur la Figure 4.3, page 93, a été utilisé pour caractériser la conductivité thermique de ces liquides. Le capteur est constitué d'une résistance chauffante déposée sur une lame de verre, isolée électriquement par une couche

## 4.2 Modèle de la conductivité thermique apparente

de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) d'environ 300 nm déposée par PECVD. Le liquide est contenu dans un réservoir fabriqué en poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Ce polymère, très utilisé pour les applications de micro-fluidique [71, 72, 73] a l'avantage de pouvoir être moulé facilement et permet de réaliser simplement des cavités étanches.

La mesure de la tension  $3\omega$  doit ici obligatoirement se faire par la méthode 4 fils. En effet, la nécessité d'isoler électriquement le capteur du liquide étudié interdit la prise de contact directement aux extrémités de l'élément chauffant ; il est donc nécessaire de déporter les contacts. Un nouveau motif est utilisé pour structurer la résistance de platine pour les mesures sur les liquides par la méthode de la conductivité thermique apparente, voir annexe B. Ce dernier est illustré sur la Figure 4.3 b).

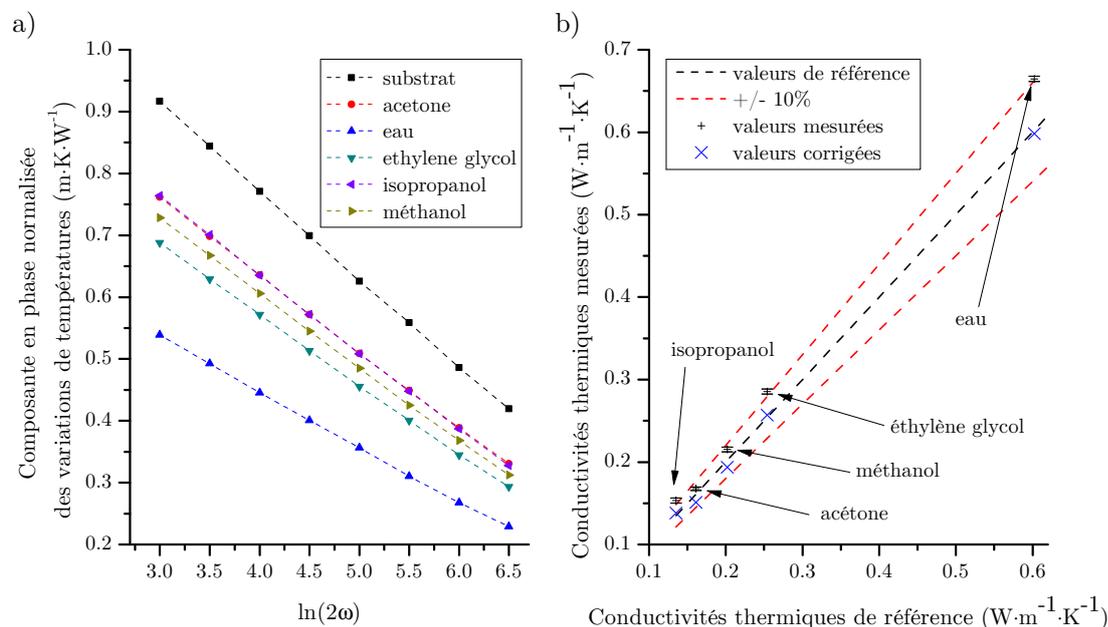


**FIGURE 4.3 : Dispositif expérimental pour la caractérisation de liquide** - Photographie (a) et schémas (b) décrivant le dispositif expérimental pour la mesure de conductivité thermique sur les liquides utilisant la méthode de la conductivité thermique apparente.

Le point de départ de la méthode est de caractériser le capteur dans une enceinte sous vide de manière à mesurer la conductivité thermique du substrat comme cela a été fait au chapitre 2. Dans un second temps, le liquide étudié est placé dans la cuvette située au dessus du capteur de manière à tracer le spectre des variations de température en présence du liquide. Seule la partie linéaire s'étalant sur une plage de fréquences allant de 1 Hz à 60 Hz a été représentée. Les résultats obtenus sont proposés sur la Figure 4.4 a), page 94. On constate que l'amplitude des courbes varie nettement d'un liquide à l'autre : en effet, plus le liquide est un bon conducteur thermique, plus l'amplitude des variations de température est faible. La conductivité thermique n'est cependant pas mesurée à partir de l'amplitude mais bien à partir de la pente.

Le Tableau 4.2, page 95, rassemble les valeurs de conductivité thermique apparente ainsi obtenues et les valeurs de conductivité thermique déduites pour chaque liquide en soustrayant la conductivité thermique du substrat. Les valeurs de référence issues de la

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES



**FIGURE 4.4 : Résultats expérimentaux sur les liquides communs** - Le graphe a) présente la composante en phase normalisée des variations de température en fonction de la fréquence. Le graphe b) compare les valeurs de conductivité thermique mesurées par la méthode de la conductivité thermique apparente aux valeurs de référence de la littérature [2].

littérature ont été ajoutées et ont permis la comparaison avec les valeurs mesurées, cf. Figure 4.4 b). La courbe en pointillés noirs (- -) représente les valeurs de référence [2], celles en pointillés rouges (- -) correspondent à un écart de  $\pm 10\%$  par rapport aux valeurs de référence. Au vu de ces résultats, on constate que l'excellente répétabilité sur l'ensemble des mesures est toujours observée. Cependant les conductivités thermiques mesurées sont sensiblement plus grandes que celles attendues.

Les valeurs de conductivité thermique sont systématiquement surestimées par rapport aux valeurs de référence. De plus, le facteur de proportionnalité est relativement constant, autour de  $10\%$ . La cause de cet écart n'est pas clairement expliquée. Bien que l'on ait fait en sorte que les variations de température au niveau du fil restent faibles, on peut éventuellement mettre en cause les phénomènes de convection thermique venant s'ajouter à la conduction thermique augmentant d'autant la conductivité thermique mesurée. L'excellente répétabilité des mesures permet d'envisager l'utilisation d'un liquide de référence pour étalonner le capteur. Les conductivités thermiques mesurées ne seront plus absolues mais relatives à la référence choisie. En procédant de la sorte, prenant la mesure faite sur l'échantillon d'eau dés-ionisée comme référence, les conductivités thermiques corrigées (x) ont été ajoutées à la Figure 4.4 b).

## 4.2 Modèle de la conductivité thermique apparente

	Conductivité thermique apparente	Conductivité thermique mesurée	Valeur référence [2]	Écart relatif	Conductivité thermique corrigée
<i>Unités</i>	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			%	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
substrat	-	$1,1166 \pm 8 \times 10^{-4}$	-	-	-
isopropanol	$1,270 \pm 2,1 \times 10^{-3}$	$0,153 \pm 2,9 \times 10^{-3}$	0,135	13,5	0,138
acétone	$1,284 \pm 1,3 \times 10^{-3}$	$0,168 \pm 2,1 \times 10^{-3}$	0,161	4,1	0,151
méthanol	$1,332 \pm 2,0 \times 10^{-3}$	$0,215 \pm 2,8 \times 10^{-3}$	0,202	6,6	0,194
éthylène glycol	$1,402 \pm 2,2 \times 10^{-3}$	$0,285 \pm 2,9 \times 10^{-3}$	0,254	12,4	0,257
eau dés-ionisée	$1,781 \pm 2,5 \times 10^{-3}$	$0,665 \pm 3,3 \times 10^{-3}$	0,601	10,3	0,601

**TABLEAU 4.2 :** Mesures de conductivités thermiques de liquides à partir de la méthode de la conductivité thermique apparente.

### 4.2.2.2 Caractérisation des gaz

Une approche identique est proposée pour caractériser les gaz. Cette méthode n'a, à notre connaissance jamais été envisagée. De prime abord, il semble difficile de pouvoir espérer mesurer la conductivité thermique d'un gaz à partir de la technique de la conductivité thermique apparente car l'écart relatif entre la conductivité thermique du substrat et la conductivité thermique apparente du système substrat/gaz est faible (de l'ordre de quelques pour-cents). Cependant, étant donné que l'incertitude sur les mesures de conductivité thermique est vraiment excellente ( $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), il s'avère que les résultats obtenus permettent de distinguer les différents gaz grâce à leur conductivité thermique.

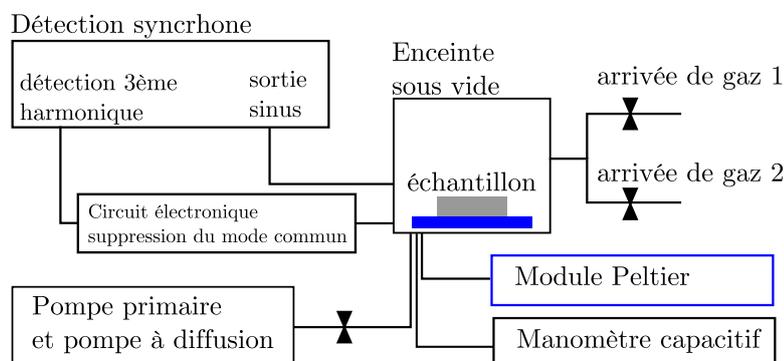
Le banc de mesure est similaire à celui présenté initialement. Ce dernier a seulement été complété avec deux arrivées de gaz munies de vanne quart de tour allant vers l'enceinte sous vide utilisées pour injecter les gaz purs. Le schéma présenté sur la Figure 4.5, page 96, illustre le banc de mesure complet dans sa dernière version.

Dans le cas des gaz, il n'est pas nécessaire d'isoler le capteur. Des gaz spectroscopiquement purs ont été caractérisés dans un premier temps : dioxyde de carbone (Alpha Gaz), diazote (Alpha Gaz) et hélium-4 (Air liquide). Le mode opératoire utilisé est le suivant : le capteur est placé dans l'enceinte sous vide sur un module Peltier régulé en température (Newport, Model 350 Temperature controller) pour limiter les petites variations de température. Un vide primaire est établi dans l'enceinte. Le gaz pur étudié est injecté une première fois de manière à purger l'enceinte. Le vide est renouvelé dans l'enceinte, avant d'injecter à nouveau le gaz pur pour effectuer la mesure. L'acquisition des mesures est réalisée à pression atmosphérique. La pression est contrôlée par un manomètre capacitif.

La plage de fréquences sur laquelle les mesures peuvent être faites est limitée : la limite basse est toujours fixée par l'épaisseur finie du substrat. Elle se situe aux alentours de 1 Hz en fonction de l'épaisseur et des caractéristiques thermiques du substrat

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---



**FIGURE 4.5 : Schéma du dispositif montage pour la caractérisation des gaz -** Schéma illustrant les différents éléments utilisés pour la mise en œuvre de la mesure  $3\omega$  en vue de la caractérisation des gaz.

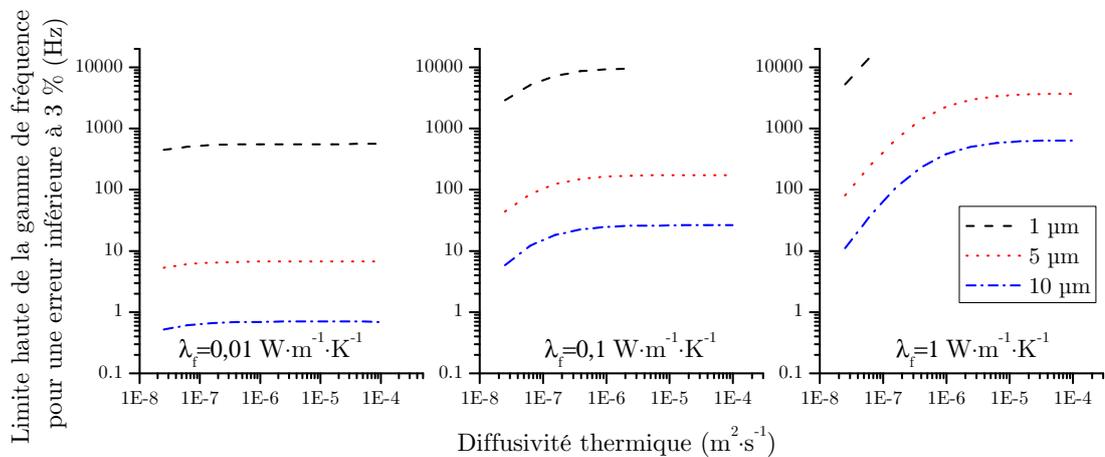
utilisé. En ce qui concerne, la limite haute de la gamme de fréquences, elle sera donnée par le passage du régime linéaire au régime planaire, comme c'était déjà le cas pour les solides seuls. Cependant viennent s'ajouter les effets liés à présence d'un gaz à la surface du capteur. Deux paramètres seront donc importants : la largeur du capteur (fixant la transition en régime linéaire et régime planaire) et les propriétés thermo-physiques du gaz.

Pour déterminer la limite « haute » de la gamme de fréquences, un calcul numérique visant à étudier la plage de fréquences utilisable est proposé. Nous calculons de façon itérative la gamme de fréquences (à chaque itération la fréquence haute de la plage diminue) qui conduit à un écart relatif inférieur à 3 % (valeur arbitraire) entre la conductivité thermique du fluide mesurée par la méthode de la pente et la valeur utilisée dans le modèle. Ceci est réalisé pour différentes largeurs de capteur et en faisant varier les propriétés thermo-physiques du gaz étudié. En d'autres termes, pour une largeur de capteur et un gaz donné (pour une conductivité thermique et une diffusivité thermique données), nous traçons les variations de température en fonction de la fréquence à partir du modèle décrit par l'équation 4.1, page 88. Une plage de fréquences initialement large est utilisée pour calculer la conductivité thermique apparente et remonter à la conductivité thermique du gaz. Si la valeur mesurée est supérieure (écart relatif supérieur à 3 %) à celle utilisée initialement, la fréquence haute de la plage de fréquences est diminuée. La procédure est renouvelée jusqu'à ce que l'écart relatif entre la valeur de conductivité thermique du fluide utilisée dans le modèle analytique et celle mesurée soit inférieure à 3 %. Les fréquences ainsi calculées sont présentées sur la Figure 4.6, page 97, pour des capteurs ayant une demi-largeur de 2, 5 et 10  $\mu\text{m}$  et différentes valeurs de conductivité et de diffusivité thermique. Le Tableau 4.3, page 97 regroupe les valeurs de fréquence limite haute obtenues pour les paramètres propres au dioxyde de carbone, à l'air, au diazote et à l'hélium.

## 4.2 Modèle de la conductivité thermique apparente

Gaz	Fréquence limite haute (Hz)		
	1 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
CO <sub>2</sub>	1084,6	15,0	1,7
N <sub>2</sub>	1861,2	27,6	3,5
Air	1861,2	27,6	3,5
He	1713,7	31,4	5,0

**TABLEAU 4.3 :** La limite haute de la plage de fréquences conduisant à un écart relatif inférieur à 3 % sur la mesure de conductivité thermique pour différents gaz.



**FIGURE 4.6 :** Mesures de conductivité thermique de gaz à partir de la méthode de la conductivité thermique apparente. - Limite « haute » de la plage de fréquences conduisant à un écart relatif inférieur à 3 % sur la mesure de conductivité thermique. L'influence de la largeur du capteur et de la nature du gaz est étudiée.

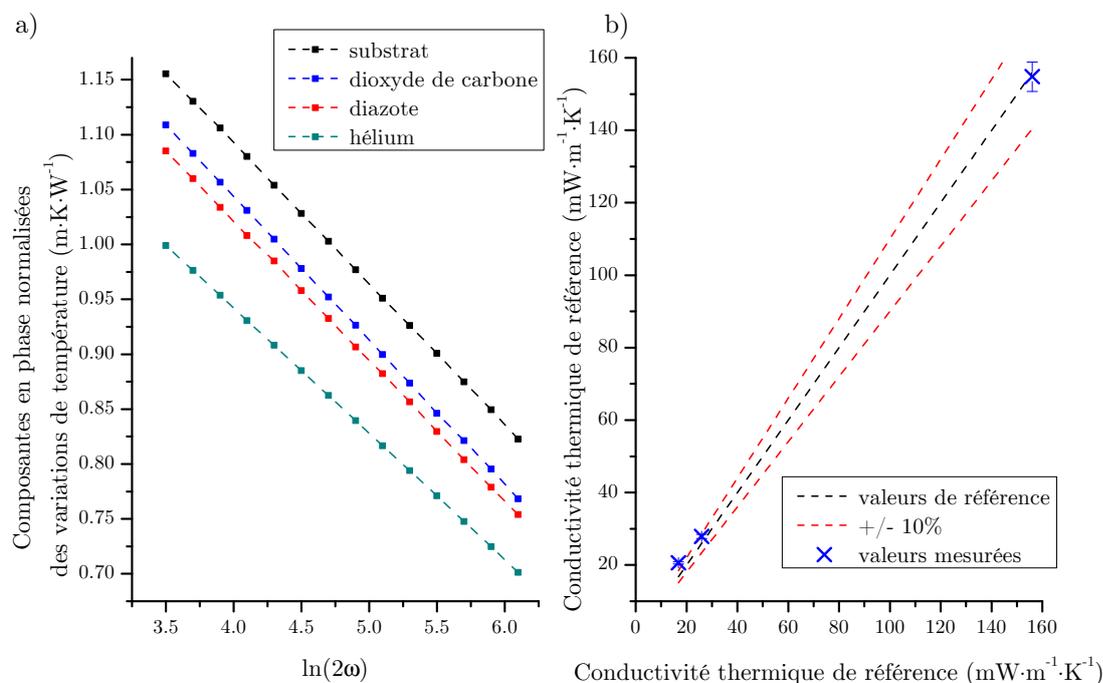
De manière générale, on peut constater que la plage de fréquences permettant de faire des mesures de conductivité thermique par la méthode présentée ici est d'autant plus réduite que la largeur du capteur est grande. En effet, pour un capteur ayant une demi-largeur de 10  $\mu\text{m}$ , il n'est pas possible d'un point de vue théorique de faire des mesures sur des gaz donnant une précision meilleure que 3 %. Il sera pour cela nécessaire de diminuer la largeur de l'élément chauffant. On constate aussi que cette fréquence limite augmente avec la diffusivité thermique (lorsque la conductivité thermique est fixée, c'est en fait la capacité thermique du fluide qui varie).

Toutefois, il est intéressant de noter que, à condition de réduire la largeur du capteur, il existe une plage de fréquences sur laquelle il est théoriquement possible d'accéder à la conductivité thermique d'un gaz à partir de la méthode de la conductivité thermique apparente. La Figure 4.7, page 98 a), présente la composante en phase des variations de température sur une plage de fréquences allant de 1 à 25 Hz (résultats obtenus avec

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

un élément chauffant ayant une largeur de  $10 \mu\text{m}$ ). De la même manière que pour les liquides, on constate clairement une différence quant aux amplitudes des courbes en phase. La conductivité thermique est cependant toujours mesurée à partir de la pente de ces courbes.

Les valeurs de conductivité thermique mesurées sont comparées aux valeurs de référence acceptées dans la littérature, *cf.* Figure 4.7 b). L'écart par rapport aux données de référence est sensiblement plus important que dans le cas des liquides, il en est de même pour l'incertitude de mesure, *cf.* Tableau 4.4, page 99. Néanmoins, il est intéressant de noter que cette approche permet clairement de différencier les gaz grâce à leur conductivité thermique.



**FIGURE 4.7 : Mesures expérimentales sur des gaz** - Le graphe a) donne la composante en phase normalisée des variations de température en fonction de la fréquence pour trois gaz : dioxyde de carbone, diazote, hélium. Le graphe b) compare les conductivités thermiques mesurées par la méthode de la conductivité thermique apparente aux valeurs de référence de la littérature.

Les conductivités thermiques mesurées dévient sensiblement des valeurs prises pour référence, pour le dioxyde de carbone notamment. On constate de plus que l'écart est d'autant plus important que le gaz étudié est un bon isolant thermique. Une approche différente sera présentée dans la partie suivante.

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

	Conductivité thermique mesurée	Conductivité thermique de référence [3]	Écart relatif
<i>Unités</i>	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		%
CO <sub>2</sub>	$20,6 \pm 0,3$	16,8	22,6
N <sub>2</sub>	$27,9 \pm 0,6$	26,0	7,3
He	$154,8 \pm 4$	156,0	0,8

**TABLEAU 4.4 :** Comparaison entre les mesures expérimentales de conductivité thermique réalisées par la méthode de la conductivité thermique apparente et les valeurs de la littérature.

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

La méthode de la conductivité thermique apparente a été présentée ainsi que les résultats expérimentaux associés. Nous envisageons ici une approche différente. En effet, de manière à garder un modèle analytique simple, il est naturel de ne vouloir considérer que le fluide que l'on souhaite caractériser sans tenir compte d'un éventuel substrat. La solution proposée est d'immerger directement l'élément chauffant dans le fluide étudié : cela permet de simplifier *a priori* le modèle thermique mais complique la fabrication du capteur et sa mise en œuvre. La géométrie constituée d'une « ligne » soumise à une excitation thermique harmonique et entourée d'un milieu infini, coïncide avec celle évoquée dans le chapitre 2, au paragraphe 2.2.2.1, page 32, ayant conduit à l'expression des variations de température attribuée à Cahill. À titre de rappel, l'unique différence entre ce modèle et celui d'une ligne de chauffe déposée sur un substrat isolé thermiquement est un facteur 2. En effet, la puissance dissipée par effet Joule diffuse dans toutes les directions de l'espace et pas uniquement dans le demi-espace du substrat. Nous verrons cependant que certaines des hypothèses faites dans cette approche pour l'établissement du modèle ne sont plus justifiées dans le cas de la caractérisation des gaz et que d'autres modèles plus complets doivent être développés pour rendre compte de phénomènes physique ignorés jusqu'ici. On commencera par décrire ces modèles théoriques avant de présenter la fabrication des capteurs associés. Cette partie se conclura sur les résultats expérimentaux obtenus grâce aux capteurs réalisés et l'estimation des paramètres thermo-physiques des gaz à partir des différents modèles thermiques envisagés.

#### 4.3.1 Modèle 1D omettant la capacité thermique du fil

Le modèle 1D de Cahill suppose que, étant donné le faible volume/masse du fil, la température  $y$  est homogène. Ceci revient à supposer que la conductivité thermique du fil est infinie et que sa capacité thermique est négligeable. Comme annoncé dans le préambule, sous couvert de ces hypothèses, l'étude présentée au chapitre 2 reste valable.

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

Les variations de température s'écrivent alors :

$$\Theta_{ac}(\omega) = \frac{P}{\pi\lambda_f} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2(\eta b)}{(\eta b)^2 \sqrt{q^2(\omega) + \eta^2}} d\eta \quad (4.3)$$

La forme linéarisée s'écrit de la manière suivante lorsque ( $\delta \ll b$ ) :

$$\Theta_{ac}(\omega) \approx -\frac{P}{2\pi l\lambda_f} (\ln(2\omega) + \ln(b^2/D_f) - 2\xi) - i\frac{P}{4l\lambda_f}$$

Ce modèle simplifié se heurte cependant rapidement à l'expérimentation lorsque l'on souhaite caractériser un gaz. En effet, si on trace les composantes en phase et en quadrature de phase des variations de température en fonction de la fréquence pour un fil suspendu immergé dans un fluide, on constate que pour les liquides, les courbes obtenues sont dans la continuité de ce qui a été vu pour les solides. Cependant, pour les gaz, le spectre des variations de température est totalement modifié. Le comportement linéaire n'est plus observé. L'allure des courbes rappellent celles d'un passe-bas du premier ordre en électronique (la composante en quadrature de phase étant de signe opposé). La caractérisation des gaz par la méthode  $3\omega$  utilisant un fil suspendu et le modèle 1D considéré, trouve clairement sa limite et ne permet pas de rendre compte des phénomènes thermiques mis en jeu.

Cette constatation faite, il convient d'envisager d'autres modèles. Un modèle prenant en compte la capacité thermique de l'élément chauffant permet d'expliquer les observations précédentes. Lorsque le milieu fluide est un bon conducteur thermique (liquide) la chaleur est évacuée dans celui-ci, l'auto-échauffement du fil n'est pas observable. Les courbes décrivent essentiellement la conduction dans le liquide. Au contraire, lorsque le fluide est un bon isolant thermique (gaz), la puissance dissipée contribue essentiellement à l'échauffement du fil étant donné qu'il n'y a que très peu de conduction thermique vers le milieu. Les courbes décrivent donc essentiellement le comportement thermique de l'élément chauffant.

### 4.3.2 Modèle 1D prenant en compte la capacité thermique du fil

Nous présentons ici, un modèle 1D prenant en compte la capacité thermique du fil. Ces études ont été menées exclusivement par Yusibani *et al.* [74, 75]. Le point de départ est à nouveau l'équation de la chaleur en régime non permanent, avec pour différence principale que les propriétés thermo-physiques de l'élément chauffant seront prises en compte. Aussi, pour simplifier le modèle, le fil sera considéré cylindrique, de rayon  $b$  et de longueur infinie et la température  $y$  sera considérée comme homogène. L'équation de la chaleur est écrite pour le fluide ( $T$  est l'élévation de température par rapport à la température ambiante). Les indices  $w$  et  $f$  renvoient respectivement au fil (wire en anglais) et au fluide :

$$\nabla T(r, t) - \frac{1}{D_f} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = 0 \quad (4.4)$$

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

---

Une première condition aux limites est obtenue en écrivant le bilan énergétique au niveau du fil en  $r = b$ . Celui-ci peut être résumé ainsi : la puissance  $Q$  dissipée par effet Joule est d'une part à l'origine de l'élévation de température du fil et d'autre part est transmise au milieu environnant sous la forme d'un flux de chaleur. Ce bilan énergétique peut s'écrire de la façon suivante :

$$Q = RI^2 = mC_p \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{r=b} - S\phi$$

où  $m$  est la masse du fil,  $C_p$  sa capacité calorifique massique isobare,  $S$  et  $\phi$  sont respectivement la surface et le flux à l'interface fil/fluide.

En développant l'expression précédente à l'aide de la loi de Fourier et des dimensions du fil, on obtient :

$$Q = \pi b^2 l (\rho c_p)_w \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{r=b} - 2\pi b l \lambda_f \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=b}$$

Pour un courant injecté sinusoïdal, on rappelle que :

$$Q = RI_0^2 \cos^2(\omega t) = \frac{RI_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = \frac{P}{2} (1 + \cos(2\omega t))$$

La deuxième condition aux limites consiste à écrire que loin du fil les variations de température sont nulles :

$$T|_{r \rightarrow \infty} = 0$$

En résumé, les conditions aux limites sont données par les deux équations suivantes :

$$\frac{P}{2} (1 + \cos(2\omega t)) = \pi b^2 l (\rho c_p)_w \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{r=b} - 2\pi b l \lambda_f \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=b} \quad (4.5)$$

$$T|_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (4.6)$$

Si on suppose que le régime permanent est établi, il est alors possible de faire abstraction du terme constant dans l'équation 4.5, ce qui revient dire que seules les oscillations de température autour d'une température « continue » sont étudiées, notées  $\Delta T_{2\omega}$  :

$$\Delta T = T_0 + \Delta T_{dc} + \Delta T_{2\omega}$$

En cherchant des solutions harmoniques au problème posé, les oscillations de température peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta T_{2\omega} = T_{2\omega} \exp(2i\omega t)$$

Les solutions de ce type de problème ont déjà été rencontrées et peuvent s'écrire sous la forme de combinaisons linéaires des fonctions de Bessel modifiées d'ordre zéro :

$$T_{2\omega} = c_1 I_0(qfr) + c_2 K_0(qfr)$$

avec  $q = \sqrt{\frac{2i\omega}{D}}$

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

La deuxième condition aux limites permet d'écrire, pour s'assurer de la non-divergence de la solution, que la constante  $c_1$  est nulle :

$$T_{2\omega} = c_2 K_0(q_f r)$$

Pour déterminer  $c_2$ , il suffit de réinjecter l'expression de  $T_{2\omega}$  dans l'équation 4.5 :

$$\frac{P_0}{2} = -2\pi b l \lambda_f \frac{\partial T_{2\omega}}{\partial r} \Big|_{r=b} + \pi b^2 (\rho C_p)_w (2i\omega) T_{2\omega} \Big|_{r=b} \quad (4.7)$$

Dans la suite, l'hypothèse  $|qr| \ll 1$ , déjà utilisée au chapitre 2, sera faite. Cette dernière permet d'utiliser une forme asymptotique pour la fonction de Bessel modifiée, ce qui permet de simplifier la suite du développement.

$$|qr| \ll 1 \quad K_0(qr) \approx -\ln(qr) - \gamma + \ln(2)$$

où  $\gamma = 0,5772$  est la constante d'Euler. Une nouvelle notation est introduite par souci de concision :  $A(\omega) = -1/2 \ln(\frac{2\omega}{D_f}) - \ln(b) - \gamma + \ln(2)$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{2\omega}}{\partial r} \Big|_{r=b} &= c_2 / b \\ T_{2\omega} \Big|_{r=b} &= c_2 \left( A - \frac{1}{2} \ln(i) \right) = c_2 \left( A - i \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned}$$

Réinjectant ces expressions dans l'équation 4.7, la valeur de  $c_2$  est obtenue :

$$c_2 = \frac{P}{2\pi l} \frac{\left( \lambda + \frac{\pi}{4} b^2 (\rho C_p)_w \omega \right) + i \left( b^2 (\rho C_p)_w A \right)}{\left( \lambda + \frac{\pi}{4} b^2 (\rho C_p)_w \omega \right)^2 + \left( b^2 (\rho C_p)_w A \right)^2} \quad (4.8)$$

Il est alors possible d'écrire l'expression de  $T_{2\omega}$  à la surface du fil :

$$T_{2\omega, r=b} = c_2 \left( A - i \frac{\pi}{4} \right)$$

Finalement, les composantes en phase et en quadrature de phase peuvent être établies :

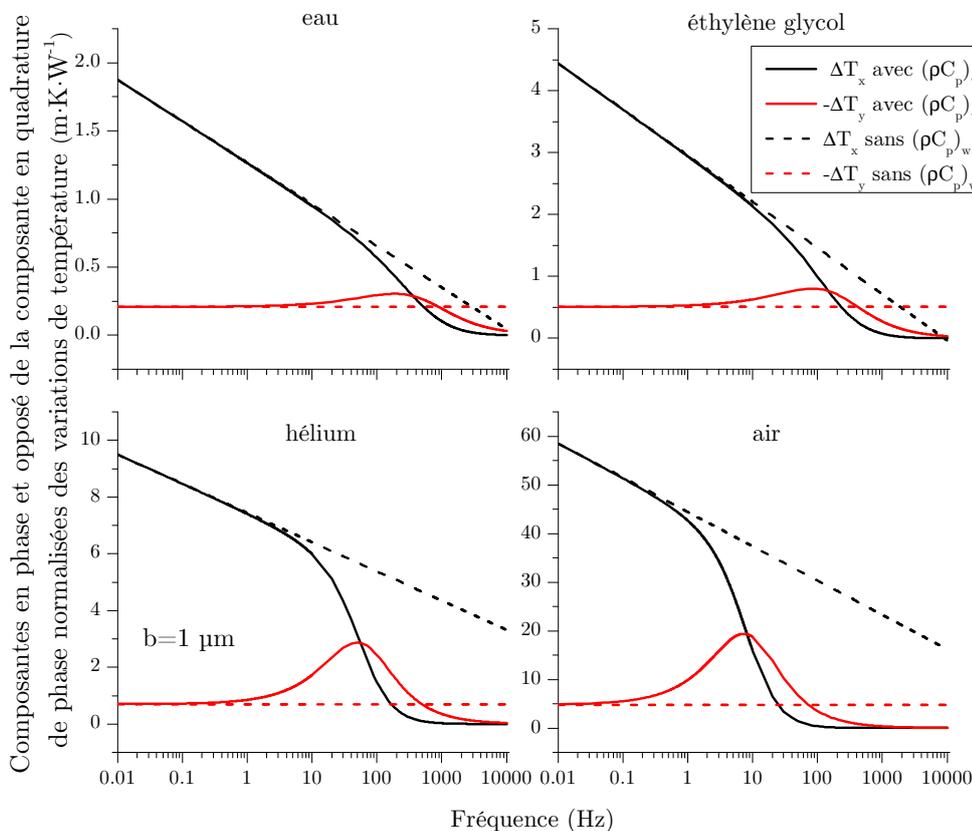
$$T_{2\omega, x} = \frac{P}{2\pi l} \frac{A \lambda_f}{\left( \lambda_f + \frac{\pi}{4} b^2 (\rho C_p)_w \omega \right)^2 + \left( b^2 (\rho C_p)_w A \right)^2} \quad (4.9)$$

$$T_{2\omega, y} = -\frac{P}{2\pi l} \frac{\left( A^2 + \frac{\pi^2}{16} \right) b^2 (\rho C_p)_w \omega + \frac{\pi \lambda_f}{4}}{\left( \lambda_f + \frac{\pi}{4} b^2 (\rho C_p)_w \omega \right)^2 + \left( b^2 (\rho C_p)_w A \right)^2} \quad (4.10)$$

Il est intéressant dans un premier temps de tracer ces courbes en fonction des propriétés thermiques de différents fluides. Les courbes sont tracées sur la Figure 4.8, page 103, pour de l'eau ( $\lambda = 0,601 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $D = 1,44 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), de l'éthylène glycol ( $\lambda = 0,254 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $D = 9,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), de l'hélium ( $\lambda = 0,156 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

$D = 1,873 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de l'air ( $\lambda = 0,026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $D = 2,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). La puissance linéaire est prise égale à  $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$ . Le comportement de passe-bas thermique est clairement observé (courbes pleines) et est d'autant plus présent que le fluide est un bon isolant thermique. Les courbes en pointillés sont le pendant des courbes pleines pour le modèle ne tenant pas compte de la capacité thermique du fil. On constate que le comportement linéaire est toujours observé à basses fréquences, offrant la possibilité de mesurer la conductivité thermique par la méthode de la pente. Le méthode devient cependant difficile à mettre en œuvre pour les fluides non conducteurs car elle nécessite de travailler à très basses fréquences.



**FIGURE 4.8 : Modèle 1D prenant en compte la capacité thermique du fil** - Ces courbes ont été implémentées à partir du modèle prenant en compte la capacité thermique du fil pour différents fluides (courbes pleines —). Les courbes tracées en pointillés (- - -) sont obtenues à partir du modèle adapté à partir de celui de Cahill (sans tenir compte de la capacité thermique de l'élément chauffant) où l'élément chauffant est un fil cylindrique de même rayon.

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

### 4.3.3 Modèle 2D : Fil attaché aux deux extrémités et isolé thermiquement

Dans le paragraphe précédent, un modèle de fil suspendu dans un fluide, tenant compte de sa capacité thermique, a été présenté. Ce modèle permet dans un premier temps de rendre compte des phénomènes observés expérimentalement lorsque le fluide étudié est un mauvais conducteur thermique. Cependant, il devient nécessaire si l'on souhaite pouvoir caractériser un fluide donné, de connaître les propriétés thermo-physiques du fil :  $\lambda_w$  et  $(\rho C_p)_w$ . Dans cette optique, le travail de Dames *et al.* offre des perspectives intéressantes [76]. En effet, le modèle qu'ils proposent, permet tout d'abord de mesurer les propriétés thermiques d'un fil suspendu grâce à la méthode  $3\omega$  et surtout offre une approche plus intuitive du problème de thermique qu'est le fil suspendu. Une solution analytique au problème du fil isolé thermiquement de son environnement, attaché aux deux extrémités et soumis à une excitation harmonique a été proposée par Dames *et al.* [77]. Cette démonstration difficile ne permet pas de mieux comprendre les concepts mis en jeu, elle ne sera pas détaillée ici.

Pour cette raison, nous lui préférons une approche aux éléments discrétisés (de l'anglais : lumped elements) qui consiste à remplacer un système distribué par un système simplifié d'éléments discrets idéaux. Dans le cas de la conduction thermique, le système pourra être décomposé en plusieurs masses et capacités thermiques placées en série ou en parallèle. L'analogie entre la conduction thermique et la conduction électrique permet de transposer le système discrétisé dans le domaine électrique où l'on a davantage l'habitude de travailler, *cf.* Tableau 4.5.

Conduction thermique		Conduction électrique	
Loi de Fourier	$\vec{j}_{th} = \lambda \nabla T$	Loi d'Ohm	$\vec{j} = \sigma \vec{E}$
Différence de température	$\Delta T$	Tension	V
Flux de chaleur	$\phi$	Courant	I
Conductivité thermique	$\lambda$	Conductivité électrique	$\sigma$
Impédance thermique	$Z_{th} = \frac{\Delta T}{\phi}$	Impédance électrique	$Z_{elec} = \frac{V}{I}$

**TABLEAU 4.5 :** Éléments d'analogie entre la conduction thermique et la conduction électrique

Le système du fil suspendu peut être vu comme une capacité thermique (consommation de puissance pour élever la température du fil) en parallèle avec une résistance (conduction de la chaleur du fil vers le substrat à température constante). Le fil est supposé isolé thermiquement : on ne considère pas d'autres transferts thermiques. La fonction de transfert électrique s'écrit alors simplement. La pulsation notée  $\omega_{th}$  correspond à la fréquence angulaire de l'excitation thermique, à ne pas confondre avec la

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

---

fréquence angulaire du courant injectée :  $2\omega = \omega_{th}$ .

$$Z_{d,elec} = \frac{z_C z_R}{z_C + z_R} = \frac{R}{1 + jRC(2\omega)}$$

La fonction de transfert thermique découle alors directement de l'analogie présentée dans le Tableau 4.5. L'équation suivante est une fonction de transfert de filtre passe-bas du premier ordre (l'indice  $d$  renvoie au modèle discrétisé).

$$Z_d = \frac{R_d}{1 + jR_d C_d \omega_{th}}$$

$$Z_d = R_d \left( \frac{1 - j\omega_{th} \tau_d}{1 + (\omega_{th} \tau_d)^2} \right) \quad (4.11)$$

avec  $\tau_d = R_d C_d$ .

La résistance thermique et la capacité thermique doivent être alors explicitées. Au vu de la géométrie du fil, le modèle de la poutre peut être utilisé pour exprimer  $R_d$ .

$$R_d = R_{th} = \frac{l}{\lambda_w S}$$

où  $l$  est la longueur du fil,  $S$  sa section et  $\lambda_w$  sa conductivité thermique.

En ce qui concerne la capacité thermique, elle est simplement donnée par la masse thermique du fil :

$$C_d = m C_p = v(\rho C_p)_w$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fil et  $C_p$  est la capacité thermique massique à pression constante du fil.

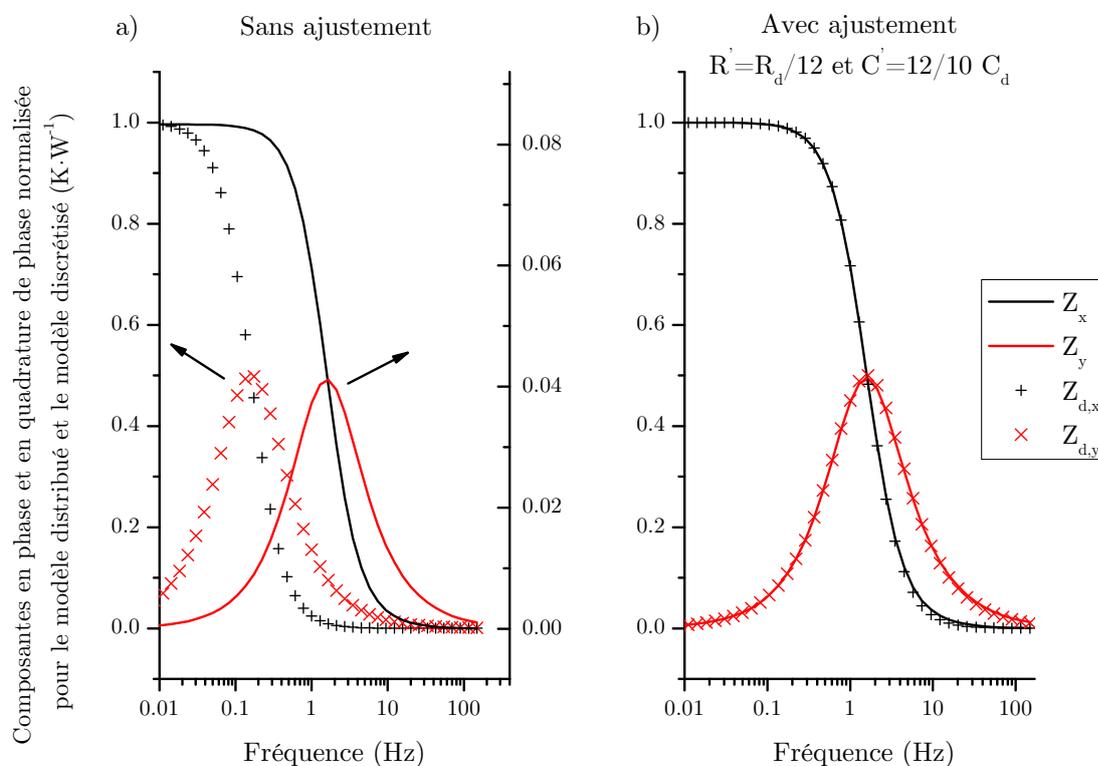
L'approche discrétisée permet de rendre compte du phénomène thermique, mais il est intéressant de la comparer à la fonction de transfert thermique analytique du fil suspendu attaché aux deux extrémités. L'obtention de cette équation peut être trouvée dans la référence [76]. La fonction de transfert

$$Z(\omega_{th}) = \frac{(\sinh(\zeta) - \sin(\zeta)) + j[(\sinh(\zeta) + \sin(\zeta)) - \zeta(\cosh(\zeta) + \cos(\zeta))]}{\zeta m C_p \omega_{th} (\cos(\zeta) + \cosh(\zeta))} \quad (4.12)$$

avec  $\zeta = \sqrt{\frac{\omega_{th} l^2}{2D}} = \frac{\sqrt{2}l}{\delta}$ .  $\delta$  étant la LPT définie au chapitre 2.

La comparaison du modèle analytique complet et du modèle discrétisé montre qu'il existe un décalage aussi bien en termes d'amplitude qu'en termes de fréquence de coupure pour les courbes en phase et en quadrature de phase, *cf.* Figure 4.9, page 106.

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES



**FIGURE 4.9 : Modèle discrétisé du fil suspendu** - Comparaison entre le modèle analytique du fil suspendu attaché aux extrémités (courbes pleines —) et le même modèle discrétisé (courbes échantillonnées + + +). Le graphe a) illustre le modèle discrétisé sans réajustement des paramètres thermiques. Les courbes sont tracées avec des échelles différentes. Le graphe b) illustre le même modèle après réajustement asymptotiques des paramètres.

En réajustant la valeur des éléments discrétisés à partir du comportement asymptotique des différentes courbes, une très bonne adéquation entre le modèle discrétisé et celui distribué est obtenue. Ceci revient à adapter les valeurs des éléments discrétisés (résistance et capacité thermique) pour coller au modèle distribué.

$$R' = \frac{R_d}{12}$$

$$\tau' = \frac{\tau_d}{10}$$

Cette approche simplifiée alternative décrit remarquablement bien le problème du fil suspendu attaché aux deux extrémités. Le modèle discrétisé constitué d'une masse thermique en parallèle avec une résistance thermique donne, de plus, une intuition des phénomènes mis en jeu. Le système se comporte comme un filtre passe-bas thermique. Il

permettra aussi de remonter à partir de données expérimentales aux propriétés thermiques du fil  $\lambda_w$  et  $(\rho C_p)_w$  à condition que celui-ci soit isolé thermiquement de son environnement. Les seuls transferts thermiques qui doivent avoir lieu sont ceux allant du fil vers les points d'attache avec le substrat.

#### 4.3.4 Modèle 2D tenant compte de la capacité thermique du fil

Le dernier modèle que nous envisagerons est celui d'un fil suspendu dans un milieu, attaché aux deux extrémités et tenant compte de sa capacité thermique. Ce modèle est à mettre en relation avec celui décrit dans le paragraphe 4.3.2, page 100. En effet, il s'agit du même modèle à ceci près que dans le cas présent les effets de bords, conséquence de la longueur finie du fil sont pris en compte : il s'agit d'un modèle 2D. La résolution mathématique de ce problème étant complexe, elle ne sera pas présentée ici, mais elle peut être trouvée dans la référence [78]. Nous donnons uniquement l'expression des variations de température moyenne au niveau du fil :

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{4P}{\pi l^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m_n^2} \left[ \left( \frac{BD - AC}{C^2 + D^2} \right) \cos(2\omega t) + \left( \frac{AD - BC}{C^2 + D^2} \right) \sin(2\omega t) \right] \quad (4.13)$$

$$A = \ln \left( \frac{b}{2} \left( \frac{4\omega^2}{D_f^2} + m_n^4 \right)^{1/4} \right) + \gamma$$

$$B = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2\omega}{D_f m_n^2} \right)$$

$$C = \lambda_f - A \frac{b^2 \lambda_w m_n^2}{2}$$

$$D = Ab^2 (\rho C_p)_w \omega + B \frac{b^2 \lambda_w m_n^2}{2}$$

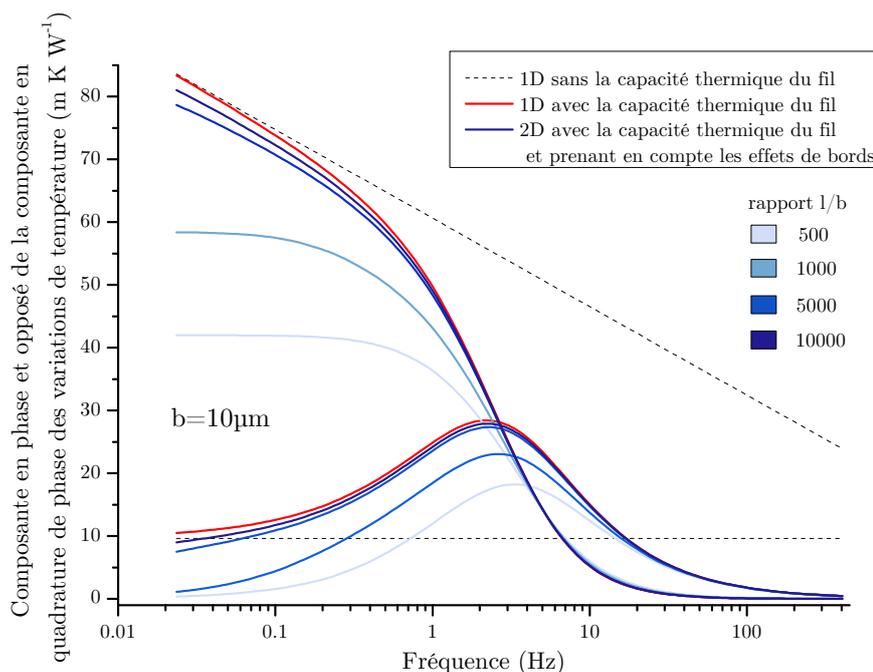
$$m_n = \pi \left( \frac{2n - 1}{2} \right)$$

Il est intéressant, à partir des équations 4.9, 4.10 et 4.13, d'étudier l'influence des effets de bords pour le modèle du fil suspendu. Les deux paramètres d'influence à prendre en compte sont : premièrement la géométrie du fil, notamment le ratio entre la longueur et le rayon du fil ( $\frac{l}{b}$ ) et deuxièmement les propriétés thermo-physiques du fluide environnant.

Les variations de température en fonction de la fréquence pour un fil en platine ( $\lambda_{Pt} = 71,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $D_{Pt} = 2,52 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) suspendu dans de l'air à température ambiante sont tracées sur la Figure 4.10, page 108. La longueur du fil et donc le rapport ( $\frac{l}{b}$ ) varie pour chacune des courbes (5 mm, 1 cm, 5 cm, 10 cm), le rayon du fil  $b$  est maintenu constant égal à 10  $\mu\text{m}$ . La courbe en pointillés noir (- - -) représente les variations de température obtenues à partir du modèle 1D de Cahill sans tenir compte de la capacité thermique du fil. La courbe rouge (—) correspond à l'implémentation

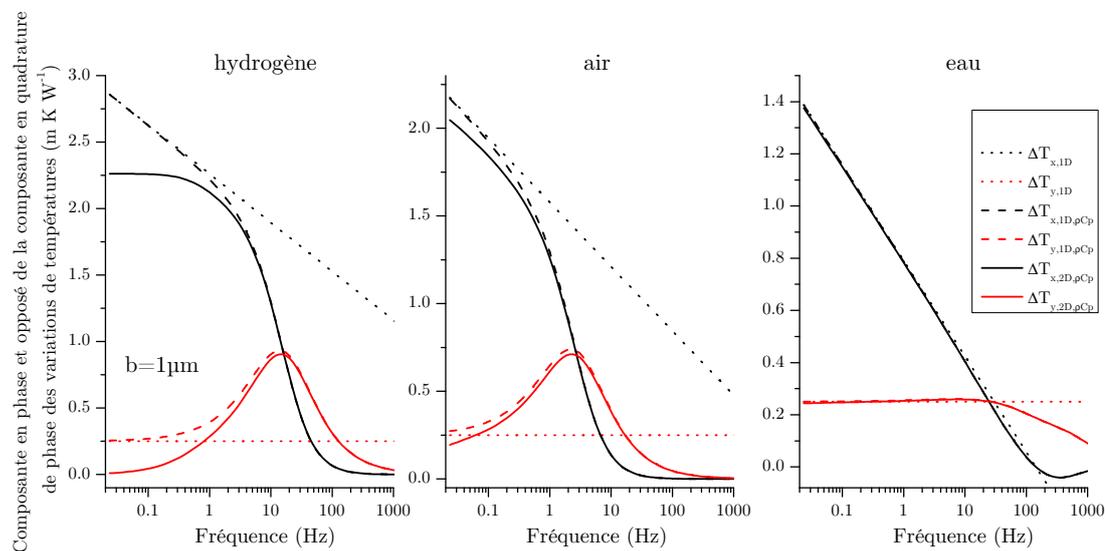
## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

du modèle 1D tenant compte de la capacité thermique du fil. Le fil est dans ce cas supposé infiniment long. Pour finir, les courbes représentées avec des nuances de bleus sont obtenues à partir de l'équation 4.13, dans laquelle la longueur du fil est variable.



**FIGURE 4.10 : Modèle 2D prenant en compte la capacité thermique du fil -** Composante en phase et opposée de la composante en quadrature de phase tracées pour les trois modèles étudiés. L'influence du rapport ( $\frac{l}{b}$ ) pour le modèle 2D est évaluée.

On constate, d'une part, que plus le rapport ( $\frac{l}{b}$ ) est grand, plus la courbe tend vers le modèle 1D. Ceci n'est pas étonnant, car lorsque le rapport ( $\frac{l}{b}$ ) augmente, la longueur du fil aussi et l'influence des effets de bords tend à être négligeable. On constate d'autre part que l'influence des effets de bords est d'autant plus importante que la fréquence est basse. Cette constatation est à mettre en parallèle avec la Figure 4.11, page 109, où les différentes courbes sont tracées pour un rapport ( $\frac{l}{b}$ ) constant égal à 5000, mais où les propriétés du fluide varient : on observe en fait l'influence de la LPT sur les effets de bords. En effet, lorsque la fréquence diminue ou que la diffusivité thermique du fluide augmente, l'onde thermique diffuse d'autant plus dans le fluide environnant. Dans le modèle 2D, la température est imposée aux extrémités et égale à la température ambiante. De ce fait, plus la LPT est grande plus l'écart entre le modèle 1D et le modèle 2D est important, *cf.* Figure 4.11.



**FIGURE 4.11 : Modèle 2D prenant en compte la capacité thermique du fil -** Composante en phase et opposée de la composante en quadrature de phase tracées pour les trois modèles étudiés. Les courbes ont été tracées pour trois fluides différents : hydrogène, air et eau

Ce modèle thermique a été présenté pour mettre en exergue l'importance des effets de bords dans la perspective où des gaz sont étudiés : le ratio longueur du fil sur rayon du fil ainsi que la nature du fluide sont les principaux paramètres qui gouvernent l'écart entre le modèle 1D et modèle 2D, tenant tous les deux compte de la capacité thermique du fil.

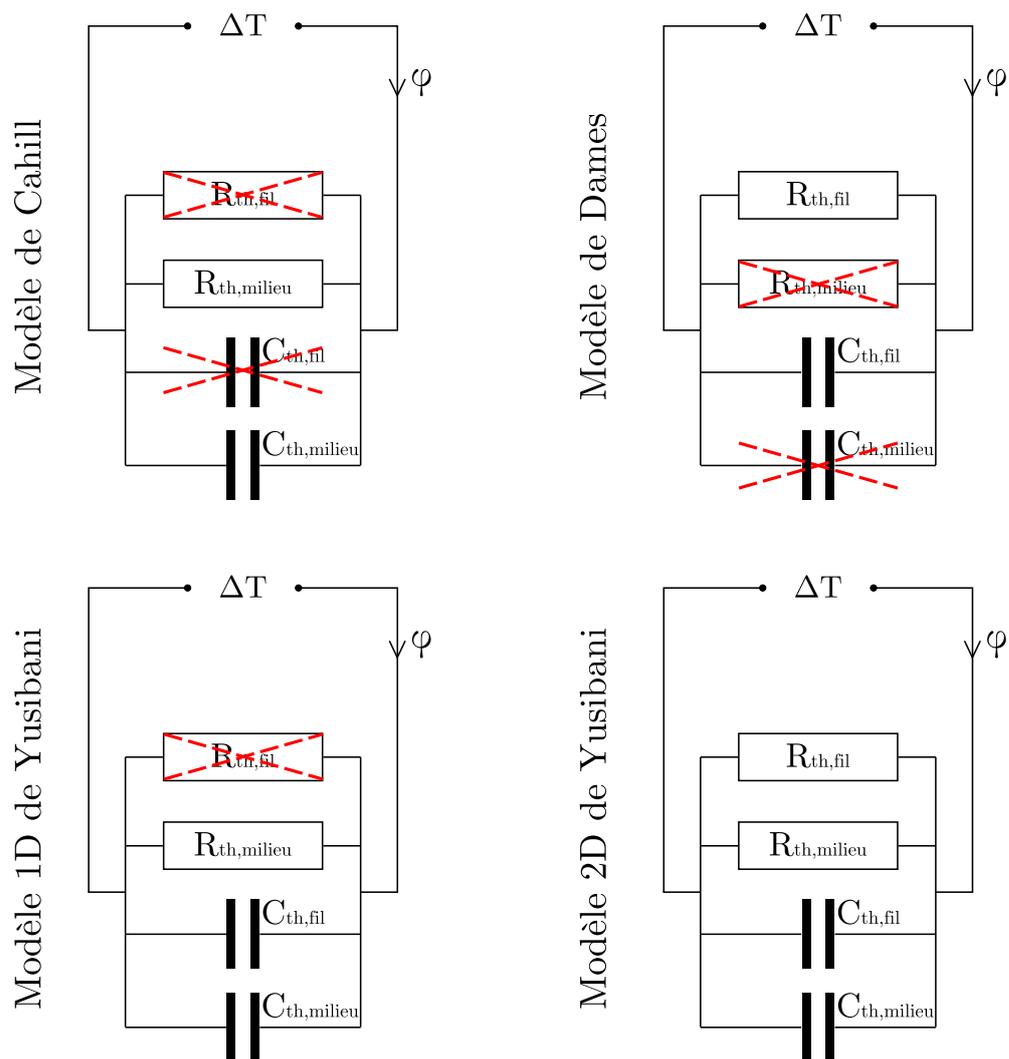
### 4.3.5 Conclusions sur les différents modèles thermiques

Plusieurs modèles thermiques ont été présentés allant du plus simple (fil suspendu supposé infiniment long sans tenir compte de sa capacité thermique) au plus complexe (fil suspendu de longueur finie et tenant compte de sa capacité thermique) s'approchant autant que faire se peut de la réalité expérimentale. Le concept d'éléments discrétisés a été présenté dans le cas d'un fil suspendu aux deux extrémités et isolé thermiquement de son environnement. Ce modèle offre la possibilité de mesurer les propriétés thermo-physiques du fil.

Le concept d'éléments discrétisés peut être généralisé et permet d'avoir une meilleure compréhension des différents modèles théoriques envisagés dans cette étude. Nous nous intéressons à un système à deux constituants : un élément chauffant (fil déposé sur un substrat ou micro-fil suspendu) et un milieu environnant (solide, liquide ou gaz). Les transferts thermiques par conduction se caractérisent pour chacun de ces éléments par une résistance thermique (liée à la conduction à proprement dite) et une capacité

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

thermique (liée à l'accumulation de chaleur). Les différents modèles négligent un ou plusieurs de ces éléments de manière à proposer une expression analytique simplifiée des variations de température au niveau de l'élément chauffant. La Figure 4.12 présente les modèles thermiques envisagés au cours de ce travail de thèse ainsi que les éléments pris en considération pour chacun d'entre eux.



**FIGURE 4.12 :** Approche discrétisée des différents modèles thermiques étudiés - Schéma donnant une vision globale des différents modèles thermiques étudiés. L'approche discrétisée montre les éléments négligés dans chacun des modèles.

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

---

Revenant au problème initial, à savoir la caractérisation de fluide par la méthode  $3\omega$  avec un fil suspendu, plusieurs alternatives sont envisageables. Si l'on souhaite caractériser des liquides, il est possible de négliger la capacité thermique du fil ainsi que les effets de bords, *cf.* Figures 4.8, page 103 et 4.11, page 109. La détermination de la conductivité thermique se fait par la méthode de la pente, comme cela a été expliqué au chapitre 2.

Dans le cas où l'on souhaite caractériser des gaz, il n'est alors plus possible de négliger l'influence de la capacité thermique du fil. En effet, la plage de fréquences accessible pour une mesure de pente est repoussée vers les très basses fréquences. Or, c'est pour ces fréquences que l'influence des effets de bord prédomine. Il devient donc impossible de déterminer simplement la conductivité thermique. Il convient alors d'adopter une autre approche, à savoir une méthode d'ajustement des moindres carrés. Cette technique sera d'autant plus difficile (en termes de temps de calcul et de convergence) à mettre en œuvre que la solution analytique que l'on souhaite approcher est complexe.

Tous les modèles thermiques présentés dans cette partie découlent d'une géométrie à symétrie cylindrique où le fil est lui aussi supposé cylindrique. Expérimentalement, des fils de platine ayant des diamètres de l'ordre de 600 nm sont disponibles<sup>1</sup>, cependant ils sont conditionnés à l'aide d'une enveloppe protectrice en argent. Cette dernière doit être enlevée grâce un traitement chimique par acide nitrique, ce qui rend leur utilisation très difficile. Des fils de platine massif sont disponibles avec un diamètre sensiblement plus gros d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Leur manipulation reste néanmoins très délicate. L'approche que nous avons envisagée est d'utiliser les possibilités qu'offrent les techniques de la micro-électronique pour se rapprocher autant que faire se peut de la situation où la capacité thermique du fil peut être négligée. En effet, l'utilisation d'un fil sous la forme d'une couche mince suspendue (micro-fil suspendu) est une solution intéressante car le paramètre important lorsque que l'on considère la capacité thermique est la masse du fil. Cette dernière dépend de sa masse volumique d'une part et du volume du fil d'autre part.

Nous comparons le cas d'un fil cylindrique massif et celui d'une couche mince suspendue composée d'un film de platine et d'un film de nitrure de silicium. La couche mince de nitrure de silicium est nécessaire car elle assure la tenue mécanique de la structure suspendue. Dans ce calcul, nous ne tenons pas compte des différences entre la capacité thermique des deux matériaux.

$$m_{fil} = \rho_{pt}(\pi b^2 l)$$

$$m_{cm} = (2bl(\rho_{pt}a_{pt} + \rho_{SiNx}a_{SiNx}))$$

Nous introduisons la notion de rayon équivalent : rayon qui pour un fil massif correspond à une masse identique :

$$r_{eq} = \sqrt{\frac{(\rho_{pt}a_{pt} + \rho_{SiNx}a_{SiNx})b}{\rho_{pt}\pi}}$$

---

1. <http://www.goodfellow.com>

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

..... A.N. ....

Une application numérique permet ici de donner un ordre de grandeur pour le rayon équivalent du micro-fil suspendu. Les propriétés thermo-physiques du platine sont ici utilisées :  $\rho_{pt} = 21400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Nous utiliserons les résultats publiés par Mastrangelo *et al.* pour le nitrure de silicium sans contraintes :  $\rho_{SiN_x} = 3000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  [4]. Les épaisseurs utilisées sont respectivement 200 nm et 500 nm pour les couches minces de platine et de nitrure de silicium :

$$r_{eq} = \sqrt{\frac{(21400 \times 200 \times 10^{-9} + 3000 \times 500 \times 10^{-9}) 10 \times 10^{-6}}{21400 \pi}}$$
$$r_{eq} \approx 1 \mu\text{m}$$

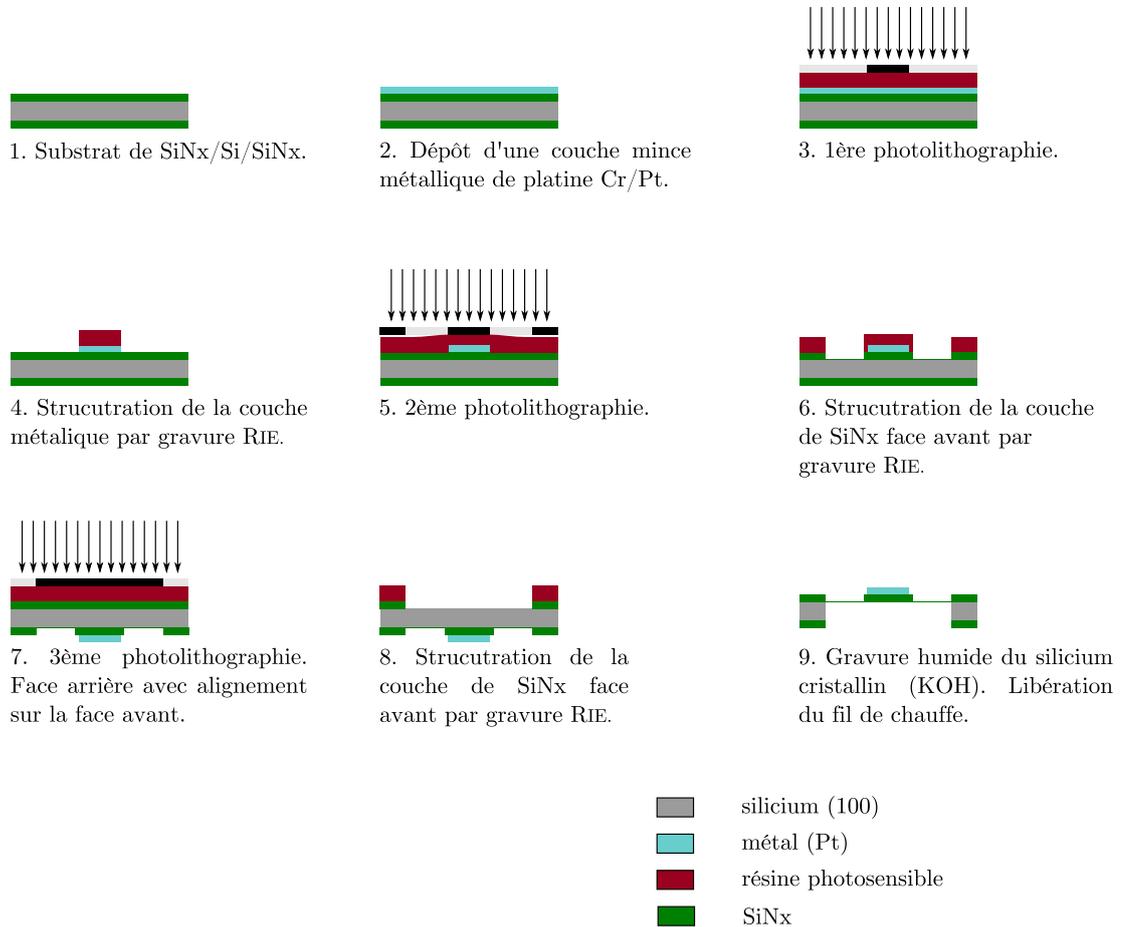
.....

Ce simple calcul montre qu'il est possible en utilisant les technologies de la micro-électronique, d'obtenir des fils ayant des masses très faibles et *a fortiori* des capacités thermiques réduites pour l'élément chauffant. C'est cette alternative qui sera envisagée pour l'étude des liquides dans un premier temps puis des gaz par la suite.

### 4.3.6 Technologie : Micro-fil suspendu

Nous présentons ici la fabrication des micro-fils suspendus évoqués dans le paragraphe précédent. Certains aspects ont déjà été succinctement évoqués dans le chapitre 2. Le procédé de fabrication est illustré sur la Figure 4.13, page 113. On se focalisera dans cette section uniquement sur les techniques qui n'ont pas encore été présentées.

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide



**FIGURE 4.13 : Procédé de fabrication** - Schéma décrivant le procédé de fabrication utilisé pour réaliser un capteur basé sur une structure de micro-fil suspendu

#### ▷ Substrat : Wafer de SiN<sub>x</sub>

Le substrat de départ, utilisé pour la fabrication d'un micro-fil suspendu est un wafer de SiN<sub>x</sub>, fourni par le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) à Toulouse, France. Ce substrat est obtenu à partir d'un wafer de silicium (100) de 370 μm d'épaisseur où des couches minces de 500 nm de nitrure de silicium ont été déposées sur chacune des faces par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Le contrôle de la pression et de la température permet d'obtenir des couches minces avec des faibles contraintes résiduelles [79], ce qui est d'une importance capitale lorsque l'on souhaite libérer des structures.

La suite du procédé de fabrication est entièrement réalisée au sein de notre équipe de recherche.

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

### ▷ Dépôt de la couche métallique

Une couche métallique est déposée par évaporation thermique à l'aide d'une évaporation au canon à électrons : 200 nm de Cr/Pt. Nous avons modifié la couche d'accrochage car la couche de chrome ne résiste pas l'attaque basique qui conclura le procédé de fabrication. La couche de titane a été remplacée par une couche de chrome qui joue le même rôle.

### ▷ Structuration de la couche de platine

Une première photolithographie est utilisée pour structurer la couche de platine. La gravure sèche se fait par un plasma d'argon. Le suivi de la gravure s'effectue par réflectométrie laser et permet de stopper cette dernière au niveau de la couche de  $\text{SiN}_x$ . Lors de cette étape, la couche de métal est légèrement sur-gravée de manière à éviter les court-circuits électriques.

### ▷ Structuration de la couche $\text{SiN}_x$ face avant

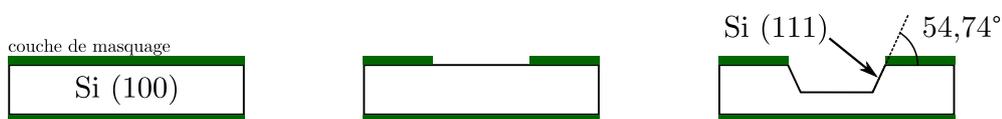
Une deuxième étape de photolithographie permet de structurer la couche de  $\text{SiN}_x$  face avant. Cette couche mince de nitrure de silicium est importante car elle servira de masque pour la gravure pour l'attaque basique ( $\text{K}^+, \text{OH}^-$ ) qui retirera le silicium, jouant le rôle de couche sacrificielle.

### ▷ Structuration de la couche $\text{SiN}_x$ face arrière

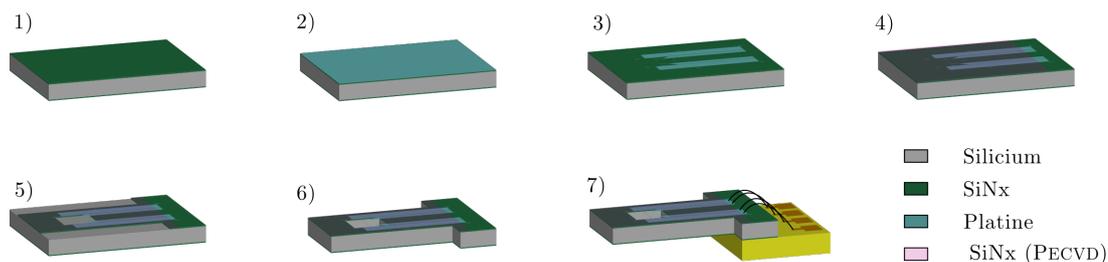
Une troisième étape de photolithographie, face arrière cette fois-ci permet de structurer la couche de  $\text{SiN}_x$  face arrière. Bien que contraignante et dispensable, cet étape d'alignement double face permet de diminuer de façon importante le nombre de capteurs cassés au cours de l'étape de gravure humide. En effet, cette étape supplémentaire permet de créer une ouverture sur la face arrière du substrat alignée avec l'ouverture face avant. Sans cette étape, suite à la gravure humide il resterait une membrane de  $\text{SiN}_x$  au fond de la cavité. Or cette membrane très fragile rompt la plupart du temps. Les résidus de membrane en suspension dans la solution viennent souvent endommager le capteur situé quelques centaines de microns au dessus.

▷ Gravure Humide  $K^+, OH^-$

La dernière étape du procédé de fabrication consiste en une gravure humide. Elle permet d'attaquer le silicium aux endroits non protégés par la couche de  $SiN_x$ . La gravure du silicium cristallin est fortement anisotrope et dépend principalement de l'orientation cristalline. Le silicium utilisé est orienté selon l'axe (100) et donne des flancs de cuvette (plan (111) du silicium) orientées avec un angle de  $54,74^\circ$  par rapport à l'horizontale. L'ouverture face arrière présente aussi l'avantage de diviser le temps de gravure par deux.



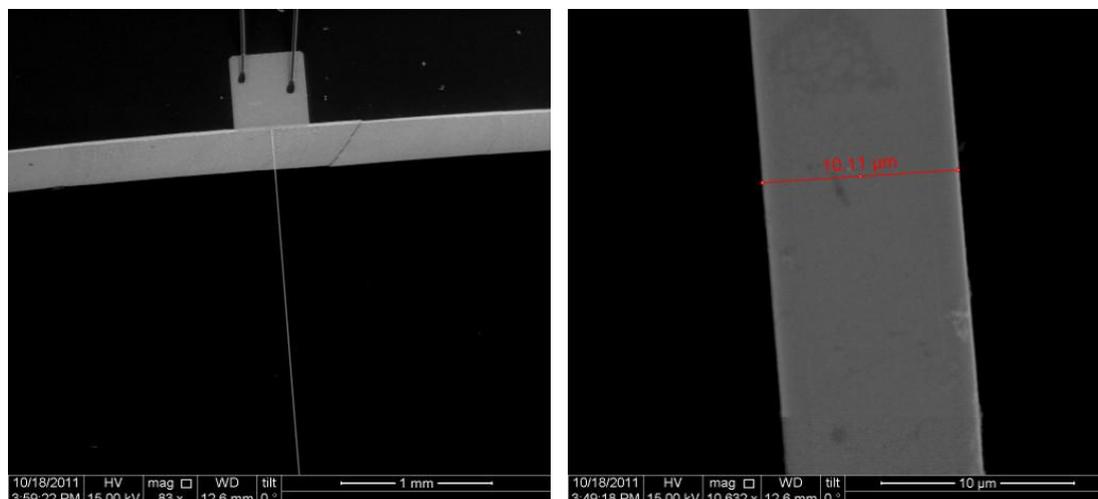
Toutefois, le dispositif dédié à la caractérisation des liquides est sensiblement différent de celui utilisé pour caractériser les gaz car la nécessité d'isoler électriquement le dispositif, oblige à déporter la prise de contact électrique. Dans le cas des liquides, une étape technologique supplémentaire est donc nécessaire. Cette dernière consiste au dépôt d'une couche mince de diélectrique par PECVD à la surface de l'échantillon une fois que la couche de métal a été structurée pour former l'élément chauffant. Pendant cette étape, les plots dédiés à la prise de contact sont masqués par un clinquant (shadow mask en anglais). La suite du procédé de fabrication reste inchangée. Un schéma détaillé illustrant la fabrication d'un dispositif est présenté sur la Figure 4.14 et des images MEB présentent un exemple de réalisation sur la Figure 4.15, page 116.



**FIGURE 4.14 : Fabrication d'un micro-fil suspendu pour la caractérisation de liquides** - Schéma en perspective illustrant les étapes de fabrication d'un micro-fil suspendu isolé électriquement, dédié à la caractérisation de liquides.

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---



**FIGURE 4.15 :** Capteur pour la caractérisation des gaz - Images MEB présentant l'élément chauffant réalisé en couche mince de  $10 \mu\text{m}$  de largeur dédié à la caractérisation de gaz. Source : image personnelle.

### 4.3.7 Résultats expérimentaux

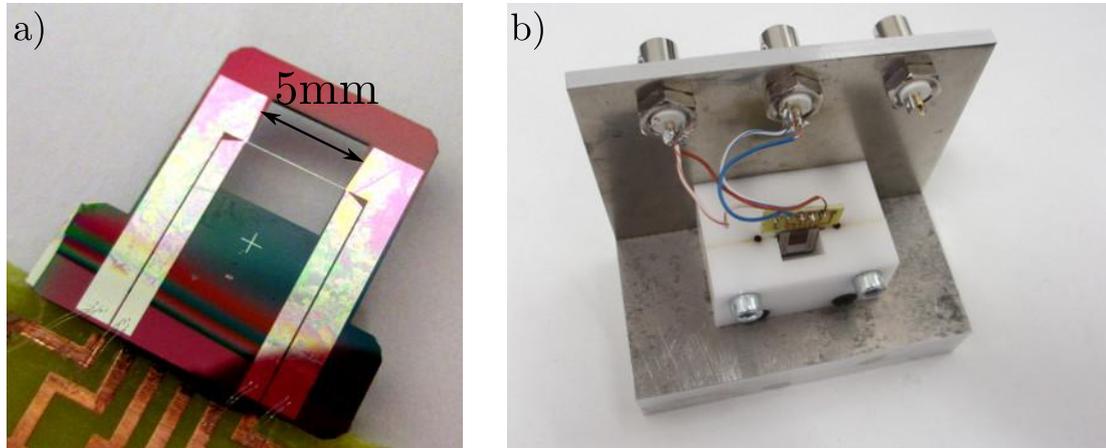
Nous présentons ici, les résultats expérimentaux obtenus grâce aux dispositifs fabriqués suivant le procédé décrit précédemment. Des mesures de conductivité thermique basées sur la méthode  $3\omega$  utilisant un micro-fil suspendu fabriqué par les techniques de la micro-électronique n'ont à notre connaissance jamais été réalisées auparavant.

#### 4.3.7.1 Caractérisation des liquides

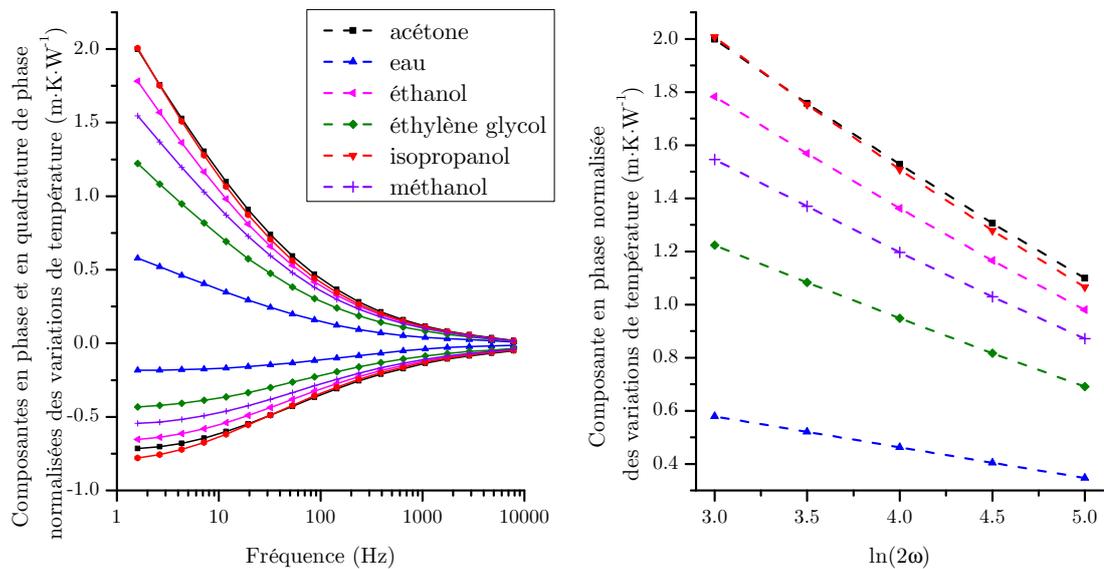
La capteur est ici beaucoup plus fragile que celui utilisé pour la mesure de conductivité thermique apparente déposé sur un substrat. Un dispositif *ad hoc* a été fabriqué pour faciliter la manipulation et l'introduction du capteur dans le liquide étudié. Une photographie du capteur et du dispositif utilisé pour faciliter sa manipulation sont présentées sur la Figure 4.16, page 117.

Afin de pouvoir comparer cette approche avec celle de la conductivité thermique apparente, les mêmes fluides ont été caractérisés. Les composantes en phase et en quadrature de phase normalisées sont tracées en fonction de la fréquence. La partie linéaire permettant le calcul de la conductivité thermique est isolée (1 Hz à 25 Hz). Les courbes sont présentées sur la Figure 4.17, page 117. Les résultats obtenus pour la mesure de conductivité thermique sont compilés dans le Tableau 4.6, page 118.

On constate que les écarts relatifs entre les valeurs de conductivité thermique mesurées et les valeurs de référence [2] sont légèrement plus élevés que ceux obtenus avec la méthode de la conductivité thermique apparente traitée dans la partie précédente.



**FIGURE 4.16 : Photographies du dispositif utilisé pour caractérisation des liquides** - Les photographies a) et b) présentent respectivement le capteur et le dispositif associé utilisé pour l'immersion du micro-fil suspendu dans le liquide étudié. Source : photographie personnelle.



**FIGURE 4.17 : Mesures expérimentales réalisées sur des liquides avec un micro-fil suspendu** - Le graphe a) présente la composante en phase et en quadrature de phase normalisées des variations de température pour différents liquides. Le graphe b) reprend uniquement la partie linéaire de la composante en phase.

En outre, ces écarts relatifs sont plus disparates et peuvent représenter jusqu'à 18 % de la valeur de référence. Toutefois, l'utilisation d'un liquide de référence pour obtenir des mesures de conductivité relatives est ici aussi envisageable.

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

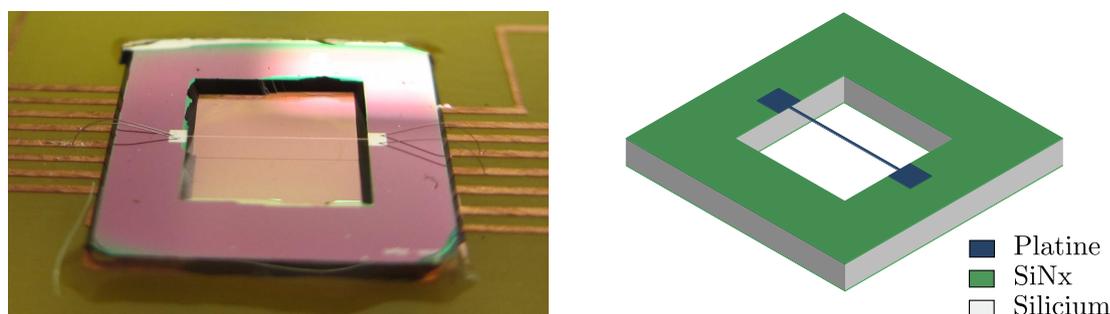
Unités	Méthode de la pente	Référence [2]	Écart relatif
	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		%
acétone	$0,174 \pm 1,0 \times 10^{-3}$	0,161	8,1
méthanol	$0,227 \pm 1,0 \times 10^{-3}$	0,202	12,3
éthanol	$0,1891 \pm 7 \times 10^{-4}$	0,167	13,2
isopropanol	$0,1591 \pm 6 \times 10^{-4}$	0,135	17,8
éthylène glycol	$0,2913 \pm 2 \times 10^{-4}$	0,254	14,6
eau	$0,648 \pm 1,9 \times 10^{-3}$	0,601	7,8

**TABLEAU 4.6 :** Conductivités thermiques mesurées à 298 K grâce à un micro-fil suspendu isolé électriquement.

Une des causes possibles que l'on peut mettre en avant pour expliquer cet écart, en plus des phénomènes de convection, est le fait que le modèle théorique suppose que l'élément chauffant est infiniment long (transfert thermique 1D) alors que dans la réalité expérimentale ce dernier est fixé aux deux extrémités. Le substrat étant majoritairement composé de silicium, excellent conducteur thermique comparé aux liquides, un transfert thermique se faisant du micro-fil suspendu vers le substrat peut conduire à une surestimation de la conductivité thermique.

##### 4.3.7.2 Caractérisation des gaz

Comme annoncé dans le paragraphe précédent, le capteur utilisé pour caractériser les gaz nécessite une étape de fabrication de moins. En effet, l'isolation électrique du micro-fil suspendu ainsi que la déportation des contacts électriques ne sont plus nécessaires. La Figure 4.18 montre la géométrie proposée ainsi qu'une photographie du capteur.



**FIGURE 4.18 :** Illustrations du capteur utilisé pour la caractérisation des gaz - Schéma présentant la géométrie du capteur et photographie du dispositif réalisé. Source : photographie personnelle.

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide

---

Comme cela a été vu au cours de la présentation des différents modèles théoriques, l'approche envisagée pour la caractérisation des gaz est sensiblement différente. Alors que jusqu'ici, il a toujours été question d'utiliser la méthode de la pente pour remonter à la conductivité thermique. Ce n'est, dans le cas des gaz, plus une option envisageable. En effet, les milieux gazeux étant de très bons isolants thermiques comparés aux autres états de la matière, le phénomène d'auto-échauffement du micro-fil suspendu, mettant en jeu sa capacité thermique, intervient obligatoirement. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés thermo-physiques du micro-fil suspendu. Dans la littérature [74, 78], des fils de platine de plusieurs microns de diamètre ont été utilisés, permettant l'utilisation des propriétés thermo-physiques du platine « massif ». Dans notre cas, étant donné que le fil est composé d'un empilement de plusieurs couches minces, il est difficile d'estimer ces propriétés *a priori*. Nous y accédons de manière expérimentale, en implémentant le modèle discrétisé détaillé dans la partie 4.3.3, page 104.

Dans ce modèle, le micro-fil suspendu est supposé isolé thermiquement de son environnement de sorte que les seuls transferts thermiques sont les phénomènes de conduction thermique allant du micro-fil suspendu vers le substrat. Expérimentalement, la diminution de la pression permet de limiter, voir d'éliminer les transferts thermiques vers le « milieu extérieur ». Une fois le vide poussé établi dans l'enceinte, le spectre des variations de température est mesuré.

Ici la gamme de fréquences de travail n'est plus fixée comme précédemment par la considération du régime thermique que l'on souhaite étudier. Dans le cas présent, on étudie la réponse thermique du fil suspendu soumis à excitation harmonique : il s'agit de caractériser le phénomène de filtre passe-bas thermique que représente un fil attaché à ses deux extrémités au substrat. Le système, nous l'avons vu, peut être modélisé par une capacité thermique ( $C_d$ ) mise en parallèle avec une résistance thermique ( $R_d$ ). La constante de temps du système et la fréquence de coupure (fréquence correspondant à un minimum sur les courbes donnant la composante en quadrature de phase en fonction de la fréquence) sont alors données par :

$$\tau_d = R_d C_d$$
$$f_d = \frac{1}{2\pi R_d C_d}$$

La capacité thermique du fil dépend des propriétés thermo-physiques du fil ainsi que de son volume :

$$C_d = v(\rho C_p)_w = (lS)(\rho C_p)_w$$

La résistance thermique au vu de la géométrie est donnée par :

$$R_d = \frac{l}{\lambda_w S}$$

où  $l$  et  $S$  sont respectivement la longueur et la section du fil.

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

La constante de temps (et donc la fréquence de coupure) s'exprime alors uniquement en fonction de la diffusivité thermique et de la longueur du fil. Cette dernière s'avère être la longueur caractéristique de notre problème :

$$\tau_d = \left( \frac{(\rho C_p)_w}{\lambda} \right) l^2 = \frac{l^2}{2D_w}$$

$$f_d = \frac{D_w}{2\pi l^2}$$

..... A.N. ....

Pour un fil massif de platine ( $D_{Pt} = 2,54 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) d'une longueur de 1 cm, puis de 5 mm on obtient :

$$f_{d,1cm} = \frac{2,54 \times 10^{-5}}{2\pi(10^{-2})^2} \approx 0,04 \text{ Hz}$$

$$f_{d,5mm} = \frac{2,54 \times 10^{-5}}{2\pi(5,10^{-3})^2} \approx 0,16 \text{ Hz}$$

Au vu des fréquences de coupures attendues, les mesures sont effectuées à basses fréquences (de 0,05 Hz jusqu'à quelques kHz) ce qui a pour conséquence de rallonger considérablement le temps d'acquisition.

.....

Une procédure d'ajustement aux moindres carrés est utilisée afin de comparer les résultats expérimentaux au modèle discrétisé. La Figure 4.19, page 121, présente les composantes en phase et en quadrature de phase normalisées pour un micro-fil suspendu de SiN<sub>x</sub>/Pt de 5 mm de long, pour 10 μm de large, obtenues pour un vide poussé ( $P < 100 \text{ Pa}$ ).

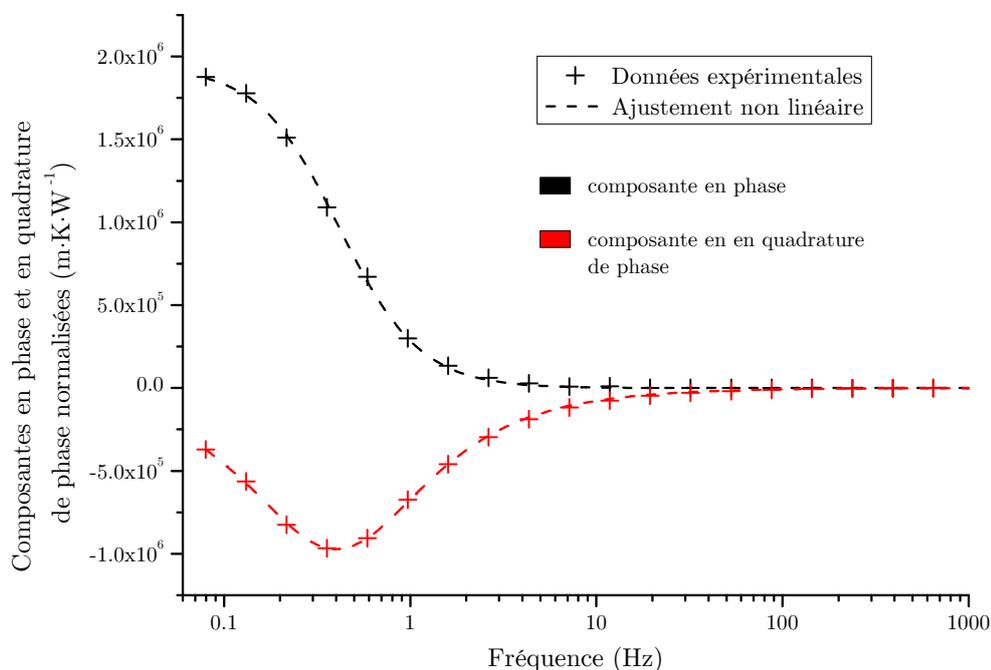
La méthode de réduction des moindres carrés permet d'obtenir une estimation de la conductivité thermique  $\lambda_w$  et de la capacité thermique volumique à pression constante du fil  $(\rho C_p)_w$ . Au vu de la géométrie du système, la conductivité thermique mesurée ici est la conductivité thermique planaire. L'ajustement non linéaire a été implémenté sur la composante en phase d'une part et la composante en quadrature de phase d'autre part. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.7 ci-dessous.

On peut noter qu'étant donnés les matériaux composant le fil, les valeurs mesurées sont cohérentes avec la valeur moyenne pondérée par le volume de chaque constituant [4].

$$\lambda = \frac{(3,2 \times 500 \times 10^{-9} + 71,6 \times 200 \times 10^{-9})}{700 \times 10^{-9}} = 22,74 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(\rho C_p) = \frac{(2,1 \times 10^6 \times 500 \times 10^{-9} + 2,8 \times 10^6 \times 200 \times 10^{-9})}{700 \times 10^{-9}} = 2,3 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$

### 4.3 Micro-fil suspendu immergé dans un fluide



**FIGURE 4.19 : Réponse thermique du micro-fil suspendu sous vide** - Composantes en phase et en quadrature de phase de variations de température pour un micro-fil suspendu de  $SiN_x/Pt$  de 5 mm de long pour 10  $\mu m$  de large dans un vide poussé

Composante d'ajustement	- en phase -	- en quadrature de phase -	moyenne
conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	30,66	30,59	30,62
capacité thermique volumique ( $J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ )	$2,35701 \times 10^6$	$2,42944 \times 10^6$	$2,39327 \times 10^6$
diffusivité thermique calculée ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1,300 \times 10^{-5}$	$1,259 \times 10^{-5}$	$1,279 \times 10^{-5}$

**TABEAU 4.7 :** Estimation de la conductivité thermique et de la capacité thermique volumique du micro-fil suspendu à partir d'un ajustement non linéaire.

Pour la suite de cette étude, nous retiendrons la valeur moyenne des deux ajustements. Une fois les propriétés thermo-physiques du micro-fil suspendu  $SiN_x/Pt$  connues, nous envisageons d'utiliser ce même capteur pour caractériser les gaz. Les modèles établis par Yusibani *et al.* (paragraphe 4.3.2, page 100 et paragraphe 4.3.4, page 107) seront utilisés pour remonter à la conductivité thermique des gaz étudiés.

Le protocole expérimental utilisé est similaire à celui présenté précédemment pour la caractérisation des gaz par la méthode de la conductivité thermique apparente. Un

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

vide poussé est établi avant d'injecter une première fois le gaz étudié de manière à purger l'enceinte. Une deuxième étape de pompage précède l'introduction du gaz et l'acquisition des données. La pression est équilibrée avec la pression atmosphérique et contrôlée grâce à un manomètre capacitif.

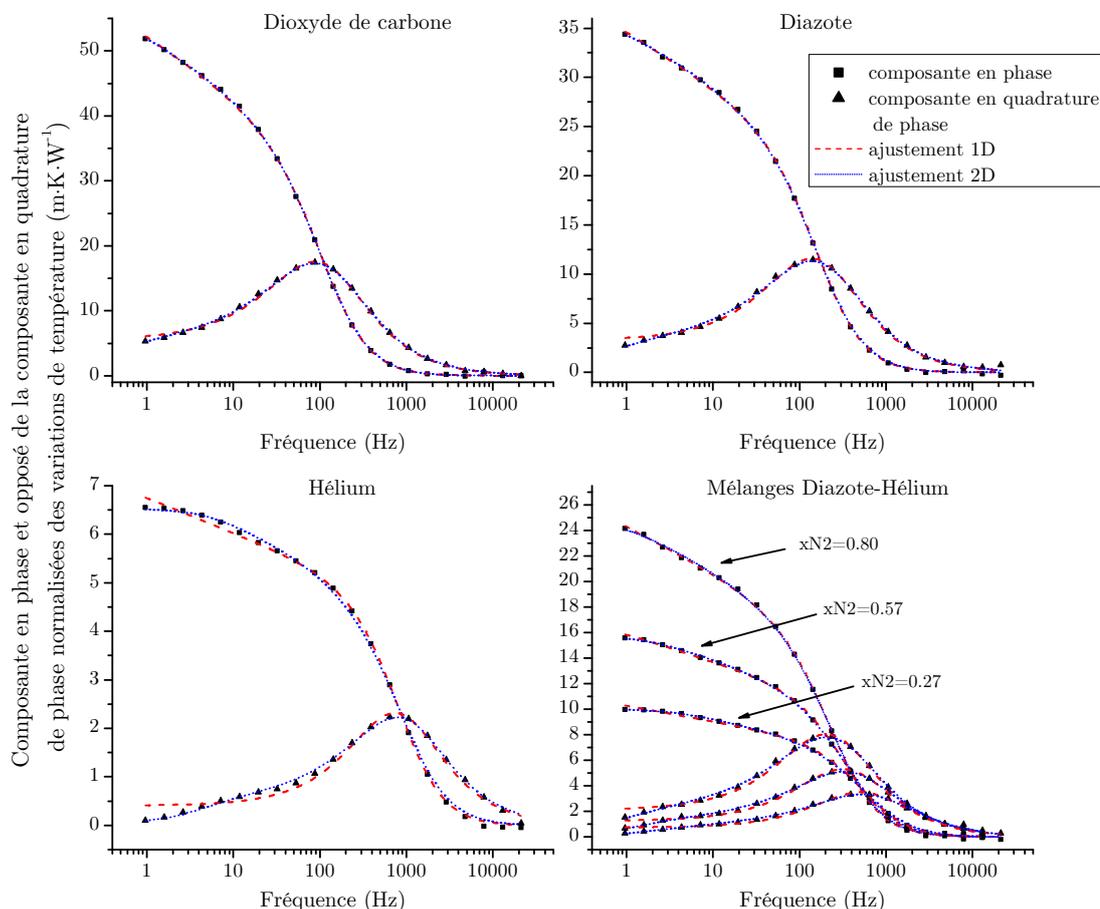
Les réponses thermiques des différents gaz sont présentées sur la Figure 4.20, page 123. On constate premièrement que la « fréquence de coupure », en conservant l'analogie passe-bas thermique introduite par le modèle discrétisé, augmente lorsque de la conductivité thermique du gaz étudié augmente. En effet, la présence du gaz environnant joue le rôle d'une résistance thermique en parallèle avec celle liée à la conduction vers le substrat par les extrémités. La mise en parallèle de cette résistance vient diminuer la résistance thermique équivalente. En supposant que la capacité thermique ajoutée par le gaz est négligeable (ce qui est justifié si on compare la masse volumique des gaz à celles des solides), cela conduit à une augmentation de la fréquence de coupure.

Deux ajustements sont utilisés pour déterminer les propriétés thermo-physiques du gaz, en utilisant les paramètres déterminés précédemment pour le micro-fil suspendu ( $\lambda_{fil} = 30,63 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $D_{fil} = 1,280 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). Un premier ajustement utilisant le modèle 1D proposé par Yusibani [74, 75] supposant que le fil est infiniment long et un deuxième ajustement utilisant le modèle 2D du même auteur, prenant en compte les effets de bords [78].

Les ajustements ont été réalisés indépendamment sur la composante en phase et la composante en quadrature de phase. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.8, page 122. Les deux modèles supposent que le fil suspendu est cylindrique, ce qui n'est pas le cas dans notre situation. Le rayon du fil sera donc utilisé au même titre que la conductivité thermique et la capacité thermique du gaz, comme paramètre d'ajustement. Les valeurs obtenues seront comparées au rayon équivalent, notion introduite précédemment.

Gaz	Modèle 1D						Modèle 2D					
	$\lambda_{\text{gaz}}$		$(\rho C_p)_{\text{gaz}}$		$r_0$		$\lambda_{\text{gaz}}$		$(\rho C_p)_{\text{gaz}}$		$r_0$	
Unités	$\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$		$\mu\text{m}$		$\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$		$\mu\text{m}$	
Composante	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
CO <sub>2</sub>	20,6	22,6	1233	475	1,50	1,54	18,4	18,4	2276	2222	1,48	1,48
N <sub>2</sub>	33,8	38,6	596	133	1,52	1,54	29,3	29,3	1756	1743	1,47	1,47
He	256,6	310,9	4	< 0	1,55	1,59	164,3	162,6	1074	1121	1,47	1,45
xN <sub>2</sub> = 0,80	50,9	59,7	392	58	1,50	1,55	42,8	42,9	1745	1665	1,47	1,46
xN <sub>2</sub> = 0,57	88,4	100,3	86	16	1,52	1,55	68,0	66,8	1283	1538	1,47	1,45
xN <sub>2</sub> = 0,25	153,0	174,5	18	2	1,53	1,54	107,1	104,5	1104	1296	1,47	1,41

**TABLEAU 4.8 :** Estimation des propriétés thermo-physiques de gaz grâce à des ajustements basés sur les modèles 1D et 2D de Yusibani. x et y renvoient respectivement à la composante en phase et en quadrature de phase.



**FIGURE 4.20 :** Mesures expérimentales réalisées sur des gaz avec un micro-fil suspendu - Composantes en phase (■) et opposé de la composante en quadrature de phase (▲) normalisée en fonction de la fréquence. Les courbes en tirets rouges (- - -) et en pointillés bleus (⋯) correspondent respectivement aux ajustements aux moindres carrés obtenus à partir du modèle 1D et 2D de Yusibani

On constate que les valeurs obtenues à partir du modèle 1D sont très largement au dessus des valeurs de référence [3] en ce qui concerne la conductivité thermique. De plus, l'ajustement conduit à des valeurs n'ayant aucun sens physique pour les mesures de capacité thermique (dans le cas de l'hélium). Les effets de bords, étant donnée la géométrie, jouent un rôle prépondérant (notamment à basses fréquences) qu'il n'est pas possible de négliger, *cf.* Figure 4.20. Cette approche n'est clairement pas satisfaisante pour l'estimation des propriétés thermo-physiques de gaz.

Pour ce qui est des résultats obtenus à partir de l'ajustement basé sur le modèle 2D, ils sont relativement proches des valeurs de la littérature. Des valeurs moyennées

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

obtenues à partir des courbes en phase et en quadrature de phase sont comparées aux valeurs de la littérature dans le Tableau 4.9. Un écart relatif inférieur à 15 % est obtenu sur les gaz purs étudiés. En ce qui concerne la capacité thermique volumique à pression constante, bien que les valeurs mesurées diffèrent grandement des valeurs proposées par la littérature, l'ordre de grandeur et l'évolution d'un gaz à l'autre sont cohérents.

Le rayon équivalent du micro-fil suspendu (rayon d'un fil cylindrique qui aurait le même volume) obtenu à partir de l'ajustement aux moindres carrés est très proche de la valeur escomptée :  $r_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{700 \times 10^{-9} \times 10 \times 10^{-6}}{\pi}} \approx 1,49 \times 10^{-6}$  m. Cette remarque permet de conforter l'idée que l'utilisation du modèle 2D de Yusibani pour notre géométrie est pertinente.

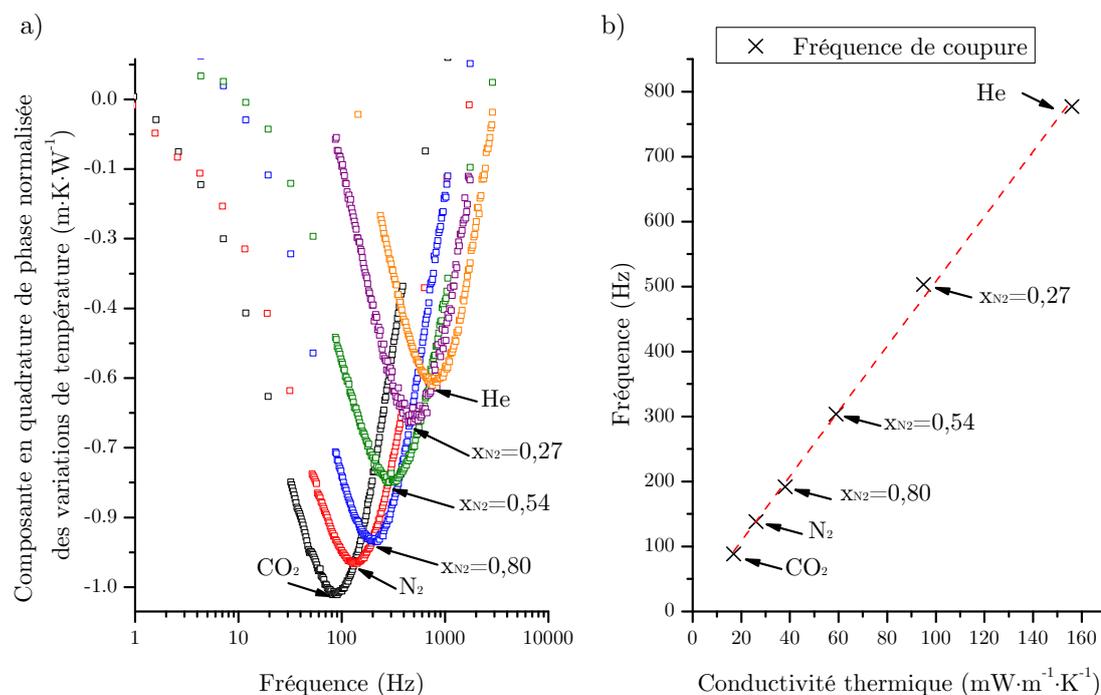
Gaz	Valeur mesurées		Référence (à 300 K)		Écart relatif	
	$\lambda_{\text{gaz}}$	$(\rho C_p)_{\text{gaz}}$	$\lambda$	$(\rho C_p)$	$\lambda$	$(\rho C_p)$
<i>Unités</i>	$\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		
CO <sub>2</sub>	18,4	2249	16,79 [80]	1511	9,5 %	49%
N <sub>2</sub>	29,3	1750	26,0 [81]	1169	12,7 %	50 %
He	163,4	1097	156,0 [82]	833	4,7 %	31 %
xN <sub>2</sub> = 0,80	42,8	1705	38 [83, 84]	-	12,6 %	-
xN <sub>2</sub> = 0,54	67,4	1410	59 [83, 84]	-	14,2 %	-
xN <sub>2</sub> = 0,27	105,8	1200	95 [83, 84]	-	11,3 %	-

**TABLEAU 4.9 :** Comparaison entre les paramètres thermo-physiques estimée à partir du modèle 2D et les valeurs de référence de la littérature. Pour le mélange d'hélium/diazote, les données de Fletler *et al.* ont été interpolées.

L'approche que nous avons examinée offre des perspectives intéressantes, mais s'éloigne quelque peu de la philosophie de la méthode  $3\omega$  dont le succès est dû en partie à la facilité du traitement des données. La méthode de la pente pour déterminer la conductivité thermique rend son utilisation très commode. Dans le cas présent, un ajustement non linéaire complexe, *cf.* équation 4.13 est nécessaire pour estimer la conductivité thermique du gaz étudié.

Nous envisageons, ci-après une alternative qui permet de contourner cette difficulté. Elle consiste à utiliser une approche « empirique » [85]. En effet, expérimentalement, on constate que si l'on trace la fréquence de coupure du fil suspendu obtenue en fonction de la conductivité thermique du gaz environnant, *cf.* Figure 4.21, page 125, une relation linéaire est obtenue. L'utilisation d'un mélange d'hélium-diazote à différentes concentrations (exprimée en pourcentage molaire de diazote), a permis d'obtenir des points de mesure dans la gamme de conductivités thermiques pour lesquels il n'existe pas de gaz purs. Les conductivités thermiques du mélange hélium-diazote ont été interpolées à partir des données expérimentales proposées par Fleeter *et al.* [83, 84]. Une fois cette courbe d'étalonnage tracée pour le capteur en question, la conductivité thermique du gaz peut être déterminée à partir de la détermination de la fréquence de coupure du fil,

mesurée dans le gaz étudié.



**FIGURE 4.21 : Mesures expérimentales réalisées sur des gaz avec un micro-fil suspendu** - Le graphe a) présente la composante en quadrature de phase normalisée (la normalisation est ici arbitraire pour permettre à toutes les courbes d'être présentées sur le même graphe) en fonction de la fréquence pour les différents gaz étudiés. Le graphe b) donne une courbe de calibration : fréquence de coupure en fonction de la conductivité thermique de référence du gaz.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre a porté sur la caractérisation des fluides grâce à la méthode  $3\omega$ . Deux approches différentes ont été abordées.

La première méthode, que nous avons appelée méthode de la conductivité thermique apparente, découle d'un point de vue technologique, directement de la caractérisation des solides. En effet, une seule étape vient s'ajouter au procédé de fabrication, à savoir le dépôt d'une couche mince diélectrique qui permet l'isolation électrique de l'élément chauffant dans le cas des liquides. Cette méthode repose sur une approche différentielle qui consiste à caractériser le substrat dans premier temps puis le système substrat/fluide dans un deuxième temps. On parvient à partir de ces deux séries de mesures à remonter aux propriétés thermo-physiques du fluide.

## 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

La deuxième méthode repose sur une idée complètement différente, à savoir d’immerger l’élément chauffant (le terme micro-fil suspendu a été utilisé) dans le fluide que l’on souhaite caractériser. Cette approche est à mettre en parallèle avec la méthode du fil chaud présentée au chapitre 1. Cette technique nous contraint cependant à changer la technologie de fabrication du capteur et nécessite l’utilisation d’une couche sacrificielle qui permet de libérer les structures suspendues. Nous avons opté pour la technologie silicium, mettant à profit les techniques de fabrication des MEMS pour réaliser un micro-fil suspendu de 5 mm de long pour 10  $\mu\text{m}$  de large. Cette approche oblige à considérer deux modèles thermiques différents en fonction de la nature du fluide étudié. La caractérisation des liquides s’inscrit directement dans la continuité du modèle de Cahill alors que la caractérisation des gaz passe par l’utilisation d’un modèle plus complet tenant compte de la capacité thermique du fil et de sa longueur finie.

La méthode de la conductivité thermique apparente est une méthode qui a déjà été utilisée plusieurs fois pour la caractérisation de liquides dans la littérature [67, 69, 70, 86, 87]. Son utilisation pour caractériser des gaz est proposée ici pour la première fois.

La méthode utilisant un micro-fil suspendu réalisé à partir de couches minces pour la caractérisation de fluides, est également à notre connaissance envisagée pour la première fois.

Bien que ces techniques basées sur la méthode  $3\omega$  nécessitent d’être approfondies et améliorées, il semble cependant naturel de vouloir les comparer pour éventuellement en préférer une en fonction de l’application recherchée. La comparaison est faite dans le Tableau 4.10 ci-dessous selon 5 critères : technologie de fabrication, modèle thermique, traitement des données, fragilité du capteur, précision et répétabilité.

Méthode	Conductivité thermique apparente	Micro-fil suspendu
Technologie de fabrication	salle blanche : 1 photolithographie	salle blanche : 3 photolithographies (dont 1 face arrière), gravure humide
Modèle thermique	approché	analytique « cylindrique »
Traitement de données	méthode de la pente	ajustement aux moindres carrés
Fragilité du capteur	faible	grande
Précision	comparable (autour de 15 %)	

**TABLEAU 4.10 :** Comparaison entre la méthode de la conductivité thermique apparente et la méthode du micro-fil suspendu pour la caractérisation thermique des fluides

Pour conclure ce travail de thèse, nous souhaitons mettre en œuvre la méthode  $3\omega$  pour étudier la formation des aérogels de silice. Ce sera l'objet du dernier chapitre. Comme nous le verrons par la suite, les aérogels nécessitent de nombreuses étapes de fabrication qui se déroulent pour certaines dans des conditions particulièrement contraignantes. Étant donné que nous souhaitons suivre les propriétés thermo-physiques des aérogels au cours de leur formation (et pas *a posteriori*), nous privilégions la robustesse du capteur et optons pour l'approche de la conductivité thermique apparente.

#### 4. CARACTÉRISATION DES FLUIDES

---

## Chapitre 5

# Suivi de procédés par une méthode thermique

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>129</b>
<b>5.2</b>	<b>Mise en évidence d'un changement d'état</b>	<b>129</b>
<b>5.3</b>	<b>Suivi d'une réaction de polymérisation</b>	<b>131</b>
<b>5.4</b>	<b>Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice</b>	<b>134</b>
5.4.1	Introduction	134
5.4.2	Fabrication des xérogels et des aérogels de silice	135
5.4.3	Dispositif expérimental	137
5.4.4	Résultats expérimentaux	141
<b>5.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>144</b>

---

### 5.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous étudions la possibilité d'utiliser une méthode thermique et plus particulièrement la méthode de la conductivité thermique apparente pour suivre un procédé qui évolue dans le temps. La méthode  $3\omega$  est une méthode fréquentielle, ce qui offre la possibilité de réaliser un suivi temporel de la conductivité thermique. Nous observerons l'évolution de la conductivité thermique pour établir l'état d'avancement de différents procédés et appliquerons notamment cette méthode aux aérogels de silice.

### 5.2 Mise en évidence d'un changement d'état

Dans cette première partie, afin d'explicitier la méthode envisagée, nous allons illustrer le concept par un exemple simple : la liquéfaction de l'eau. À 273 K il existe une différence importante entre les propriétés de conduction thermique de l'eau à l'état

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE

---

solide et de l'eau à l'état liquide. La conductivité thermique de la glace à cette température est autour de  $2,10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  alors qu'en phase liquide elle se situe autour de  $0,55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Il semble donc pertinent d'utiliser la conductivité thermique comme révélateur d'un changement d'état.

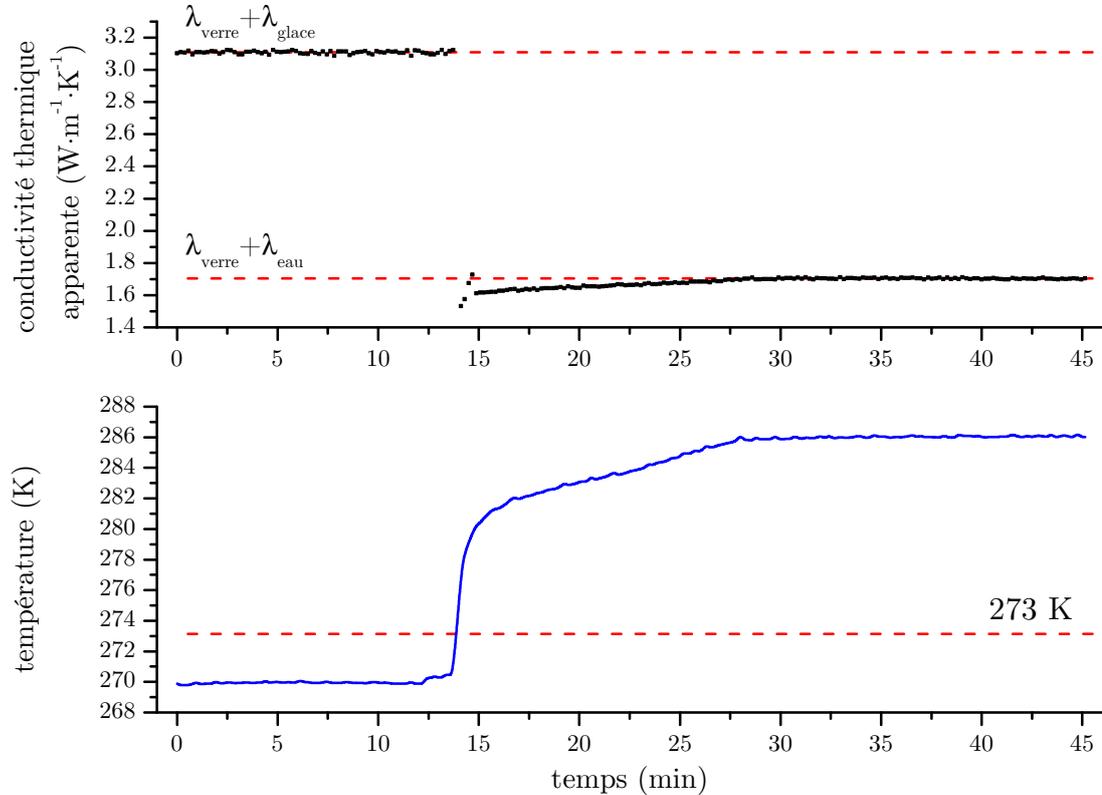
Le dispositif expérimental utilisé est identique à ce qui a été présenté dans le chapitre précédent pour la caractérisation des liquides à partir de la méthode de la conductivité thermique apparente. Pour mémoire, le capteur est une lame de verre, sur laquelle un élément chauffant en platine a été déposé. Une configuration 4 fils a été utilisée de manière à déporter la prise de contact électrique. Une couche mince de nitrure de silicium a été utilisée pour l'isolation électrique. Une cavité en PDMS permet d'accueillir le liquide.

L'étude réalisée repose sur la méthode la conductivité thermique apparente décrite au chapitre 4, partie 4.2, page 88. Une fois la conductivité thermique du substrat connue ( $\lambda_{\text{verre}} \approx 1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), celle du matériau contenu dans la cavité est mesurée par la méthode de la pente. Ici, seules trois fréquences de mesure (1 Hz, 10 Hz, 30 Hz) sont utilisées pour obtenir la pente et remonter à la conductivité thermique apparente. En répétant ce balayage de fréquences, il est possible de mesurer la conductivité thermique toutes les 10 s. L'utilisation de fréquences plus « hautes » permettrait d'augmenter la cadence des mesures, mais diminuerait de fait le rapport signal sur bruit pour chaque point de mesure.

Nous présentons sur la Figure 5.1, page 131, l'évolution temporelle de la conductivité thermique au cours de l'expérience. La température est également obtenue à l'aide du capteur : une fois le CTR et la résistance à 273 K de l'élément chauffant en platine connue, la valeur de la résistance permet de calculer la température. Cette dernière est, dans un premier temps, maintenue à 270 K : l'eau désionisée présente dans la cuvette est alors sous forme solide. Dans un deuxième temps, la température est fixée à 285 K. La température remonte lentement jusqu'à ce que le changement d'état ait lieu.

On constate que le passage du solide au liquide est nettement visible sur la courbe donnant l'évolution temporelle de la conductivité thermique. Le changement d'état est observé à  $t=14$  min, instant qui coïncide sur la courbe de l'évolution de la température à  $T=273$  K. On peut noter que la conductivité thermique apparente mesurée (autour de  $3,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) avant le réajustement de la température est bien la somme de la conductivité thermique du substrat et de celle l'eau à l'état solide. Le changement d'état ayant eu lieu, la conductivité thermique apparente mesurée n'est plus que de  $1,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ce qui est en accord avec un système verre/eau liquide.

La méthode  $3\omega$  a donc permis de mettre efficacement en évidence, grâce à une mesure de conductivité thermique, le passage de l'eau à l'état solide vers l'état liquide. Ceci valide la possibilité d'utiliser une mesure de conductivité thermique pour suivre des réactions plus complexes. En se basant sur le même concept, nous étudions dans le paragraphe suivant la cinétique d'une réaction de polymérisation.



**FIGURE 5.1 : Suivi d'un changement d'état** - La variation de conductivité thermique est mise en parallèle avec l'évolution de la température de manière à observer la liquéfaction de l'eau.

### 5.3 Suivi d'une réaction de polymérisation

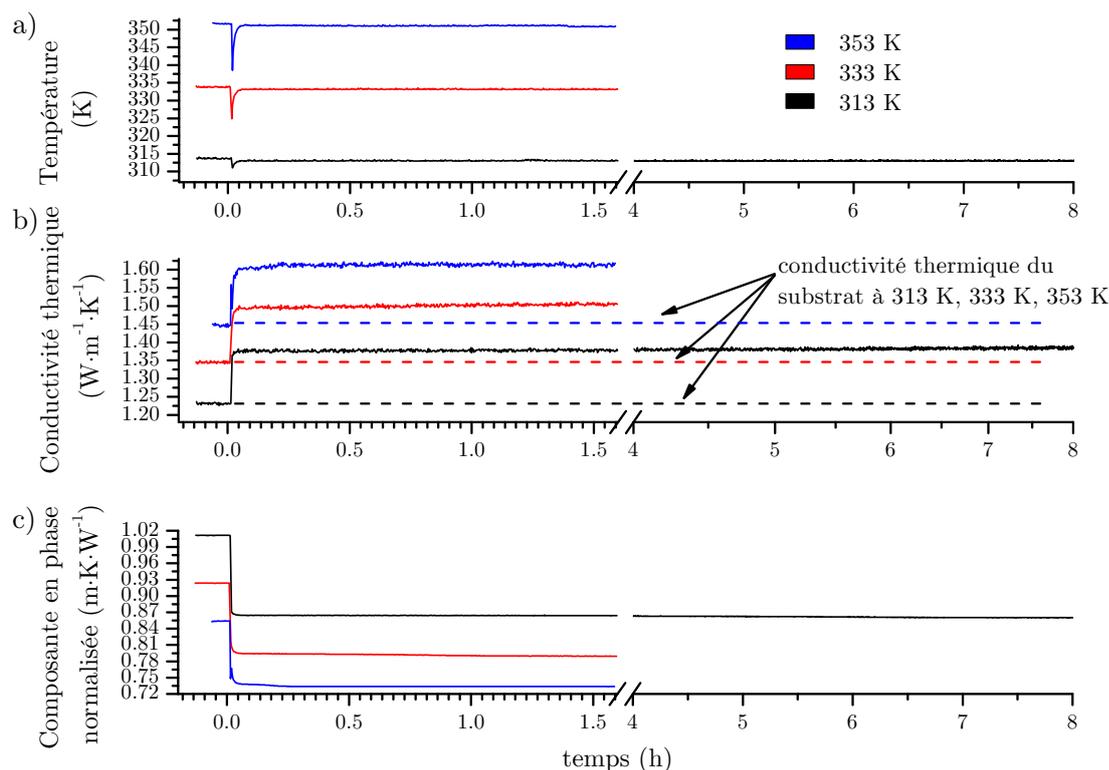
La possibilité d'utiliser une mesure de conductivité thermique pour suivre l'évolution d'une réaction de polymérisation est étudiée dans cette partie. Le polymère retenu est le PMDS, fourni par Sylgard Dow Corning. La composition étudiée est un mélange ayant un ratio massique de 10 pour 1 entre la solution élastomère et l'agent de polymérisation. L'agent de polymérisation et la solution élastomère sont vigoureusement mélangés avant une étape de dégazage qui permet d'éliminer les bulles d'air piégées dans la solution en cours de polymérisation. Le fabricant recommande un temps de polymérisation de 2 h à 353 K. Nous souhaitons mettre en évidence cette réaction de polymérisation grâce à un suivi thermique et en faire l'étude en fonction de la température.

Le dispositif mis en œuvre est identique à celui décrit dans la partie précédente. Expérimentalement, la température est ajustée à l'aide d'un module Peltier. Trois températures de polymérisation sont étudiées : 313 K, 333 K et 353 K.

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE

Avant le début de l'expérience, un certain temps (de l'ordre de la minute) est requis pour que la température se stabilise au niveau du capteur. Le suivi de la température se fait avec le même capteur, *cf.* Figure 5.2, a). Lorsque l'acquisition est lancée, on mesure la conductivité thermique du substrat à la température en question. Le mélange en cours de polymérisation est alors ajouté dans la cuvette. La Figure 5.2, b) donne son évolution en fonction du temps. Les courbes mettent clairement en évidence l'instant où le mélange est ajouté dans la cavité.

La conductivité thermique du PDMS est obtenue par l'amplitude du décalage horizontal observé sur la courbe. Pour le substrat, les valeurs suivantes de conductivité thermique sont mesurées : 1,23 ; 1,34 et 1,45  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à respectivement 313, 333 et 353 K. Après ajout du polymère, les conductivités thermiques apparentes mesurées sont respectivement 1,38 ; 1,50 et 1,61  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ce qui implique une conductivité thermique d'environ 0,16  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ce qui est très proche des valeurs proposées par la littérature<sup>1</sup> (entre 0,15 et 0,17  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [88].



**FIGURE 5.2 : Suivi d'une réaction de polymérisation à différentes températures** - Le graphe a) donne l'évolution de la température. Le graphe b) montre la variation temporelle de la conductivité thermique. Le graphe c) présente l'évolution de la composante en phase à 1 Hz normalisée des variations de température en fonction du temps.

1. <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pdms.htm>

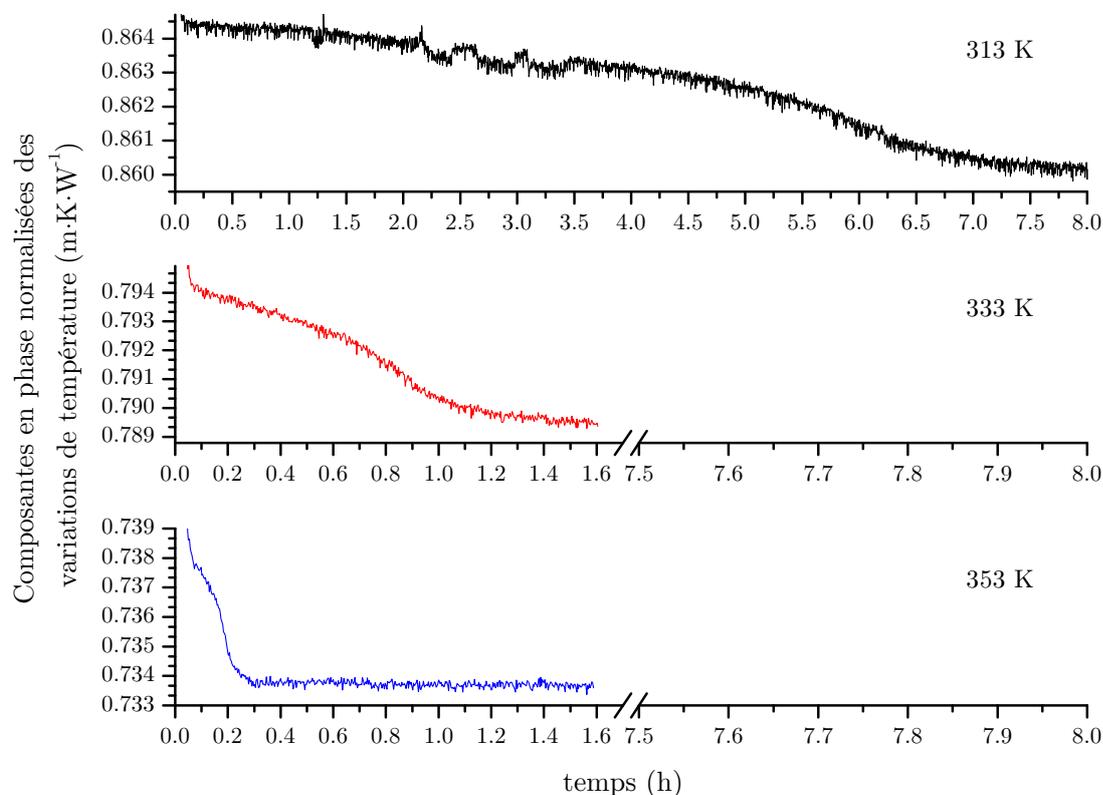
### 5.3 Suivi d'une réaction de polymérisation

---

L'objectif visé dans ce cas est d'identifier le moment du changement d'état du polymère. Bien que l'addition de la solution sur le capteur soit clairement identifiée, la solidification du polymère n'est pas observable à partir des courbes donnant la conductivité thermique en fonction du temps. Le rapport signal sur bruit sur la mesure de conductivité thermique n'est pas assez important. En revanche, si l'on s'intéresse aux courbes donnant l'amplitude des variations de température à une fréquence donnée (1 Hz par exemple), le rapport signal sur bruit est beaucoup plus favorable. La Figure 5.3, page 134, donne l'évolution de la composante en phase à 1 Hz en fonction du temps pour chaque température. La composante en phase est inversement proportionnelle à la conductivité thermique, mais dépend aussi de la diffusivité thermique du milieu étudié. Les changements sur cette courbe ne peuvent donc pas être strictement attribués à une évolution de conductivité thermique mais indiquent une variation des propriétés thermo-physiques du milieu étudié.

Les variations de propriétés thermo-physiques permettent donc de mettre en évidence la solidification du polymère, *cf.* Figure 5.3 : elle est obtenue au bout d'environ 6 h à 313 K, 55 min à 333 K et 10 min à 353 K. On vérifie expérimentalement que plus la température est haute, plus le temps de solidification est court. L'évolution observée sur les trois courbes, à savoir une diminution de l'amplitude de l'onde thermique, peut s'interpréter comme une augmentation de la conductivité thermique (en supposant que la capacité thermique du milieu reste inchangée). Cette augmentation est cohérente avec le passage d'un état liquide vers un état solide plus ordonné.

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE



**FIGURE 5.3 : Suivi d'une réaction de polymérisation à différentes températures** - Évolution (après injection du polymère) de la composante en phase normalisée de l'onde thermique obtenue à 1 Hz.

Nous avons ici fait la preuve du concept suivant : l'utilisation d'un capteur basé sur la méthode  $3\omega$  via une mesure d'amplitude d'onde thermique permet de suivre l'évolution temporelle des propriétés thermo-physiques du milieu étudié. La méthode a ici été appliquée au suivi de la réaction de polymérisation du PDMS en fonction de la température et a permis d'étudier la cinétique de polymérisation de l'élastomère. Nous allons désormais appliquer ce principe au suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice.

### 5.4 Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice

#### 5.4.1 Introduction

Les aérogels sont des matériaux extrêmement intéressants de part leur forme et leurs propriétés thermiques. En effet, ces nanomatériaux sont des solides ultraporeux non pulvérulents, constitués à plus de 95% par du gaz. Cette caractéristique en fait les solides ayant la masse volumique la plus faible connus à ce jour [89, 90]. Cette faible

## 5.4 Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice

---

densité s'accompagne en outre de propriétés d'isolation thermique exceptionnelles. La conductivité thermique des aérogels est en deçà de celle de l'air, ce qui en fait un candidat de choix en tant que matériau de construction permettant de limiter les pertes énergétiques [91, 92, 93].

Découverts dès 1931 par le chercheur américain S. S. Kistler [94], l'utilisation des aérogels est restée plutôt restreinte et limitée à des applications de hautes technologies en raison de leur coût de fabrication important. Les aérogels ont ainsi notamment trouvé des applications dans le domaine du spatial, où ils sont utilisés comme matrice d'accueil permettant de collecter les particules cosmiques. La réduction du coût de fabrication permettrait une commercialisation pour des applications grand public.

Ce chapitre est consacré au suivi du procédé de fabrication de l'aérogel de silice grâce à la méthode de la conductivité thermique apparente. L'objet de cette recherche est de mettre en œuvre un capteur qui permette de suivre et surtout d'identifier les différentes étapes de fabrication d'un aérogel dans l'optique d'optimiser le procédé de fabrication. On souhaite idéalement savoir lorsque qu'une étape a été accomplie et s'il est possible de procéder à l'étape suivante.

Les étapes participant à la fabrication d'un aérogel sont nombreuses. La première étape consiste à l'obtention d'un gel. Comme son nom l'indique, l'aérogel est obtenu à partir d'un gel constitué d'une phase liquide piégée dans la phase solide. La partie solide ne représente qu'une infime partie du gel.

La deuxième étape est une étape d'échange de solvant, qui va préparer le gel à la dernière étape du procédé.

La troisième et dernière étape est le séchage qui permet de retirer la phase liquide des pores du gel sans détériorer le réseau de silice. Chacune de ces étapes est présentée de façon détaillée dans la suite de cette partie [95, 96].

### 5.4.2 Fabrication des xérogels et des aérogels de silice

#### 5.4.2.1 Obtention du gel

Le procédé sol-gel, souvent appelé « chimie douce » permet la synthèse de polymères inorganiques. Son intérêt réside dans le fait qu'il propose une alternative aux moyens de synthèse « hautes températures » très énergivores et limités au milieu dense. Dans le cas présent, le procédé est utilisé pour l'obtention des gels de silice qui évolueront à terme vers des aérogels. Deux voies de synthèse sont envisageables : la voie minérale et la voie organique.

La première méthode consiste à déstabiliser une solution colloïdale de silice en modifiant la charge électrique qui entoure les particules.

La deuxième méthode est basée sur des réactions d'hydrolyse et de polycondensation mettant en jeu des composés organo-métalliques du silicium. C'est cette voie de synthèse qui sera étudiée tout au long dans cette partie et plus particulièrement l'obtention

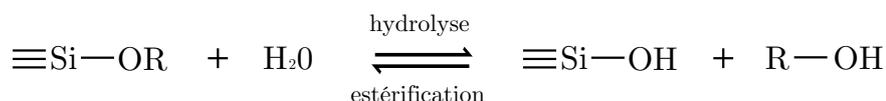
## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE

---

d'aérogel à partir d'un précurseur appelé TMOS (Tetramethyl orthosilicate,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ).

### ▷ Hydrolyse

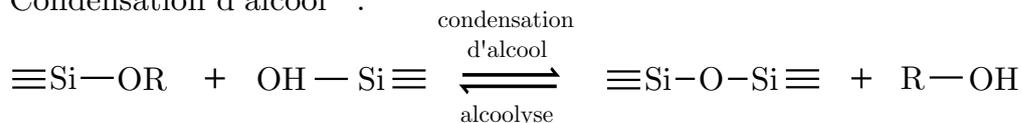
La réaction d'hydrolyse permet la formation de groupements hydroxydes (-OH) grâce à la réaction du précurseur organo-métallique avec l'eau. Dans la pratique, l'eau est remplacée par une solution d'hydroxyde d'ammonium qui permet d'effectuer la réaction en milieu basique.



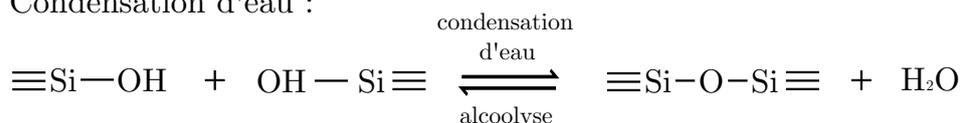
### ▷ Condensation

Les réactions de condensation font intervenir les groupements silanol et contribuent à la formation de liaison siloxane. C'est la création de ponts siloxanes entre atomes de silicium tétra-coordonnés qui engendre la construction d'un réseau tridimensionnel de silice.

Condensation d'alcool :



Condensation d'eau :



#### 5.4.2.2 Échange de solvants

Une fois le gel formé, on procède à une étape d'échange. Cette étape incontournable du procédé de fabrication d'un aérogel permet de préparer le gel précédemment obtenu à la dernière étape, qui est celle du séchage. Dans le cas où l'on souhaite obtenir un aérogel, le séchage se fait dans des conditions dites super-critiques. Cette étape sera détaillée par la suite. On utilise pour cela le dioxyde de carbone. Ce dernier n'étant pas miscible avec les solutions aqueuses utilisées en début de synthèse, il convient de supprimer toutes traces d'eau du gel de manière à éviter la détérioration du réseau de silice (retrait, apparition de fissures, etc.). Pour ce faire, la pastille de gel formée est immergée dans un solvant sous agitation. Les molécules de solvant diffusent et remplacent progressivement les molécules d'eau dans le gel. Le renouvellement fréquent de la solution d'échange est nécessaire. Cette étape s'achève lorsque l'on estime que toute trace d'eau a été éliminée du gel.

### 5.4.2.3 Séchage du gel

La dernière étape est le séchage du gel et consiste à retirer la phase liquide du gel sans détériorer le squelette de silice. Elle peut se faire soit à l'air libre soit sous atmosphère contrôlée.

#### ▷ Obtention d'un xérogel

Le séchage à l'air (dans des conditions atmosphériques) conduit à ce qui est appelé un xérogel. Cette structure solide peut présenter une porosité importante (plus de 50 %) mais un important retrait est toutefois observé comparé au gel (volume initial du gel comparé au volume de la pastille de xérogel obtenue). Le séchage prématuré sous air entraîne en fait une destruction partielle du réseau de silice par les forces de capillarité mises en jeu lors de l'évaporation du solvant.

#### ▷ Obtention d'un aérogel

Le séchage permettant l'obtention d'un aérogel se fait, comme cela a été annoncé précédemment, dans des conditions super-critiques. Lorsque qu'un fluide est mis à une pression et une température suffisamment élevée, au delà de sa pression et de sa température critique, l'état gazeux et l'état liquide deviennent indissociables, *cf.* Figure 5.4, page 138. Dans cet état de la matière, le fluide est dit super-critique et possède des propriétés physiques intermédiaires entre celles du liquide et celles du fluide. Plus précisément, la viscosité du fluide super-critique est comparable à celle d'un gaz alors que sa masse volumique reste du même ordre de grandeur que celle d'un liquide. De plus, la diffusivité d'un fluide super-critique est en général très élevée, ce qui en fait un candidat parfait pour remplacer les molécules de solvant piégées dans le gel, avant d'être retiré sans endommager le réseau tridimensionnel étant donné sa faible viscosité.

Le dioxyde de carbone est souvent utilisé dans les applications nécessitant l'utilisation d'un fluide super-critique car sa température et sa pression critique sont relativement basses ( $T_c(\text{CO}_2) = 31,7^\circ\text{C}$ ,  $P_c(\text{CO}_2) = 7,38 \text{ MPa}$ ) comparées aux autres fluides ( $T_c(\text{H}_2\text{O}) = 218^\circ\text{C}$ ,  $P_c(\text{H}_2\text{O}) = 21,8 \text{ MPa}$ ) [97]. Un autoclave permettant de contrôler la température et la pression est utilisé pour effectuer le séchage du gel dans le dioxyde de carbone à l'état super-critique.

## 5.4.3 Dispositif expérimental

### 5.4.3.1 Principe

Cette étude du suivi du procédé de fabrication des aérogels de silice s'inscrit dans le cadre d'une coopération avec le Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) de l'Université Montpellier II. L'idée ici est de proposer une méthode thermique permettant de suivre en temps réel la fabrication d'un aérogel. Le choix d'une méthode thermique mesurant la conductivité thermique s'est imposé car l'obtention d'un aérogel passe par différents états de la matière qui diffèrent grandement dans leur

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE

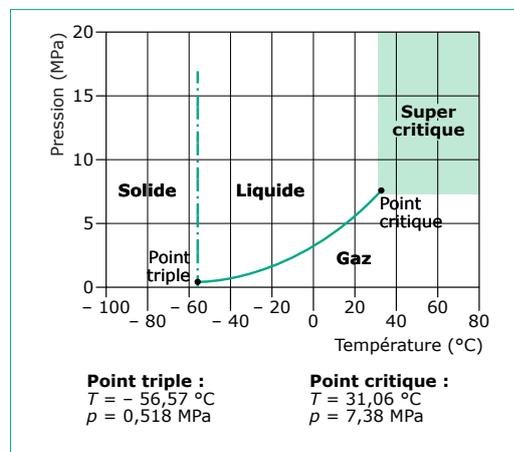


Tableau 1 – Masse volumique et viscosité du CO <sub>2</sub>		
État	Masse volumique $\rho$ (kg · m <sup>-3</sup> )	Viscosité $\eta$ (cP) (1)
<b>Gazeux</b> 15 °C ≤ T ≤ 30 °C $\rho = 105$ Pa)	0,6 à 2	1 · 10 <sup>-2</sup> à 3 · 10 <sup>-2</sup>
<b>Supercritique</b> ( $T_c, \rho_c$ ) ( $T_c, 4 \rho_c$ )	200 à 500 400 à 900	1 · 10 <sup>-2</sup> à 3 · 10 <sup>-2</sup> 3 · 10 <sup>-2</sup> à 9 · 10 <sup>-2</sup>
<b>Liquide</b> (15 °C ≤ T ≤ 30 °C $\rho = 105$ Pa)	600 à 1 600	0,2 à 3

(1) 1 cP = 10<sup>-1</sup> Pa · s

**FIGURE 5.4 : Fluide super-critique (dioxyde de carbone)** - Diagramme de phase mettant en évidence la pression et la température critique pour le dioxyde de carbone. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone super-critique. Figures reproduites de [97].

capacité à conduire la chaleur. En effet, initialement sous forme de liquide, le procédé sol-gel débouche sur la formation du gel (état diphasique entre solide et liquide), qui après séchage aboutit sur la formation d'un aérogel qui est l'un des meilleurs isolants thermiques connus à ce jour. Un capteur reposant sur la principe de la conductivité thermique apparente permettant de suivre l'évolution des propriétés thermo-physiques a donc été proposé.

### 5.4.3.2 Contraintes

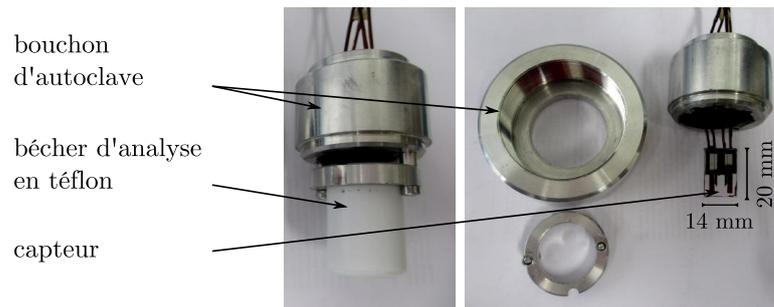
Les contraintes à prendre en compte pour la mise en œuvre de ce type de mesure sont nombreuses. Tout d'abord, il est nécessaire de pouvoir contrôler tout au long du processus l'atmosphère dans laquelle se fait la mesure.

Cette remarque est particulièrement importante lors de la phase de formation du gel. Il est nécessaire de réaliser cette étape sous atmosphère alcoolique (vapeur d'éthanol absolu), de manière à éviter un éventuel séchage prématuré qui peut entraîner l'apparition de fissures dans le gel. De plus, au vu de la méthode de mesure envisagée, il est absolument nécessaire de garder le gel puis l'aérogel en contact intime avec le capteur afin d'éviter l'apparition d'une résistance thermique due au décollement de l'échantillon de la surface du capteur.

Enfin, la mesure de conductivité thermique à l'intérieur d'un autoclave en présence d'un fluide super-critique et des pressions allant jusqu'à 10 MPa, s'avère être un véritable défi.

### 5.4.3.3 Mise en œuvre

Plusieurs étapes sont nécessaires à la fabrication d'un aérogel. L'étape de séchage super-critique est de loin la plus contraignante. En effet, il s'agit d'effectuer des mesures électriques dans une enceinte sous pression en présence de dioxyde de carbone super-critique (utilisé à l'échelle industrielle comme solvant de dégraissage). D'une part, le volume disponible dans l'autoclave dont nous disposons est très restreint, ce qui oblige à limiter autant que possible la taille du capteur. D'autre part, il est nécessaire, pour effectuer des mesures à l'intérieur de l'enceinte de pouvoir établir des connections électriques. Pour ce faire, un nouveau bouchon d'autoclave (en remplacement de celui d'origine) a été fabriqué avec l'aide de l'atelier de mécanique de l'Université Montpellier II, dans lequel des passages permettant des connections électriques vers l'enceinte ont été réalisés. Le capteur a donc directement été soudé aux fils traversant le bouchon. Ils forment un bloc solidaire (bouchon/capteur), *cf.* Figure 5.5. Ce dernier sera de plus équipé d'un système de bague permettant le maintien d'un bécher de téflon autour du capteur. Ce bécher contiendra initialement la solution gélifiante puis le gel par la suite.



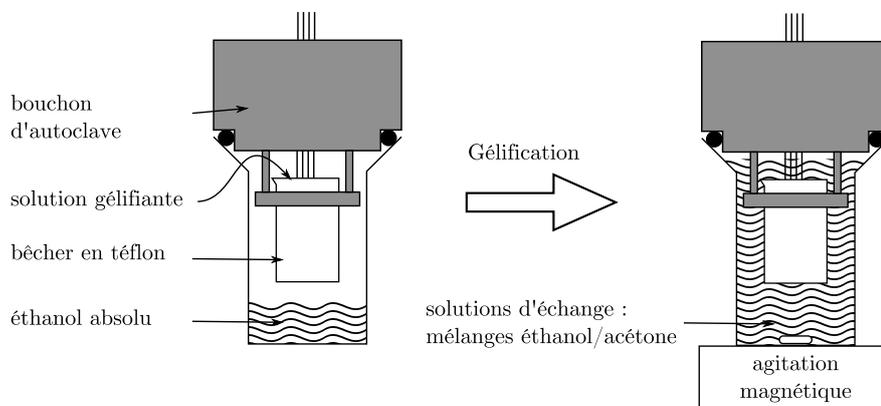
**FIGURE 5.5 : Dispositif expérimental** - Bouchon d'autoclave adapté pour permettre les mesures électriques à l'intérieur de l'enceinte pendant l'étape de séchage super-critique. Source : photographie personnelle.

Dans un premier temps, la solution gélifiante est injectée dans le bécher en téflon, de manière à immerger le capteur dans la solution gélifiante. Le bloc bouchon/capteur est déposé sur un contenant en verre dans lequel se trouve une solution d'éthanol absolu. Cela permet d'assurer une atmosphère alcoolique pendant la phase de gélification et d'éviter un séchage prématuré, *cf.* Figure 5.6, page 140.

Dans un deuxième temps, une fois que la gélification a eu lieu, l'étape d'échange de solvant peut débuter. Le contenant en verre est rempli avec la solution d'échange (d'abord de l'éthanol absolu puis un mélange éthanol/acétone) de manière à immerger le bécher en téflon et le gel formé à l'intérieur. Une agitation est assurée par un barreau magnétique. La solution d'échange est renouvelée chaque jour et ce pendant 3 jours.

À ce stade, il est possible de procéder à l'étape de séchage super-critique. Le bloc bouchon/capteur est alors adapté sur l'autoclave pour commencer le séchage. Pour l'ensemble de ces expériences, l'échantillon nécessitant d'être déplacé de la paillasse de

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE



**FIGURE 5.6 : Dispositif expérimental** - Schéma du montage utilisé pour suivre l'évolution des propriétés thermo-physiques pendant l'étape de gélification et d'échange de solvant d'un aérogel.

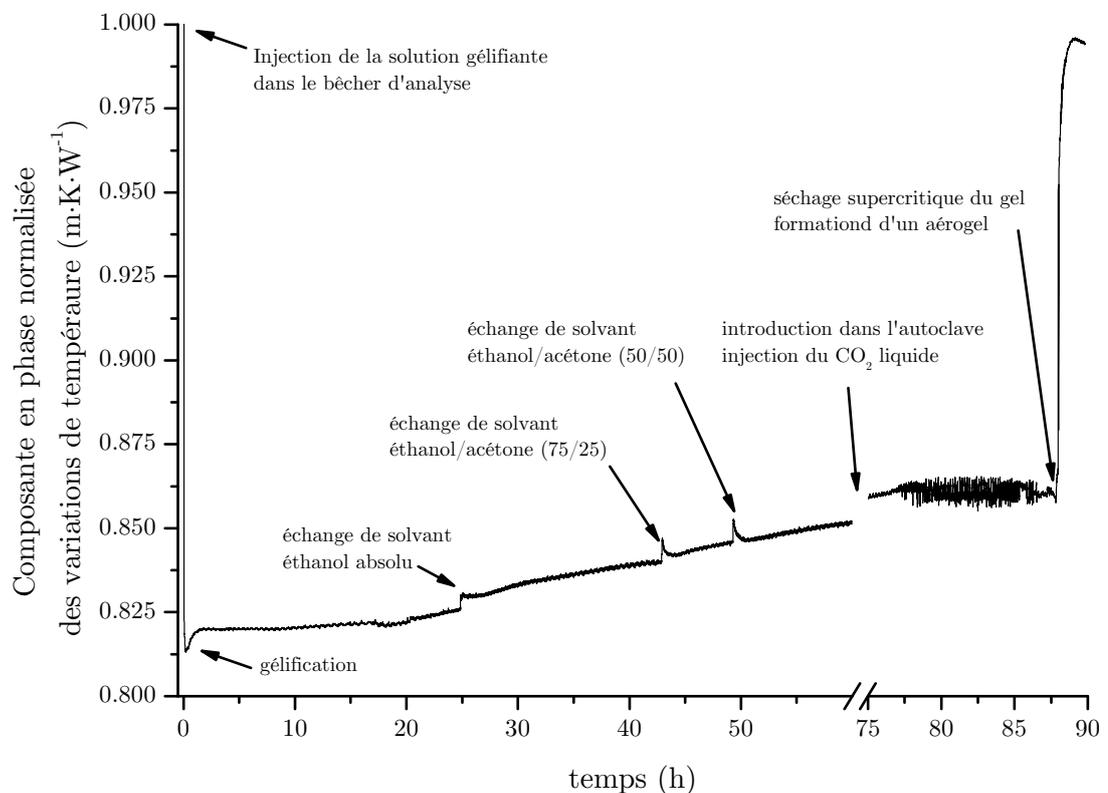
chimie vers l'autoclave, la partie acquisition du montage expérimental constituée d'un oscilloscope et d'une détection synchrone a été remplacée par une carte d'acquisition NI-USB 6216, 16 bits, 400 kS/s. Un programme développé grâce au logiciel Labview a permis de remplacer la détection synchrone et l'oscilloscope. L'étape de séchage super-critique ainsi que le dispositif expérimental utilisé sont présentés sur la Figure 5.7 :



**FIGURE 5.7 : Dispositif expérimental** - Photographie présentant l'autoclave et le montage expérimental utilisé au cours de l'étape de séchage super-critique. Source : photographie personnelle.

## 5.4.4 Résultats expérimentaux

Plusieurs séries de mesures ont été réalisées. Bon nombre d'entre elles se sont avérées infructueuses pour différentes raisons. Pour en citer quelques unes : problèmes d'étanchéité liés à l'utilisation du nouveau bouchon d'autoclave, perte de l'isolation électrique du capteur suite à la dissolution de la colle utilisée pour englober les contacts, échec de l'acquisition de données sur plusieurs jours, etc. Néanmoins, une série de mesures a abouti et est présentée sur la Figure 5.8. Le graphe présenté montre l'évolution de la composante en phase (obtenue à 1 Hz) des variations de température. L'ensemble de l'acquisition de données s'étale sur plus de 90 h, soit presque 4 jours.

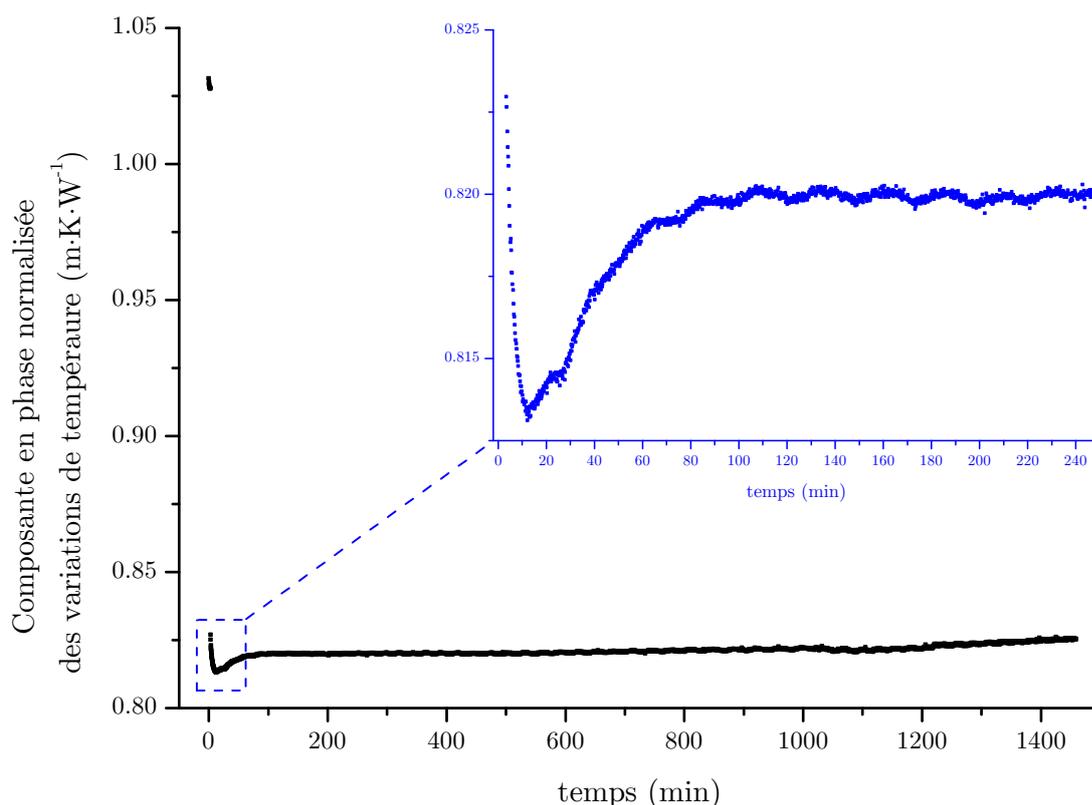


**FIGURE 5.8 : Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice - Évolution de la composante en phase (à 1Hz) des variations de température.**

Il est possible d'identifier sur la courbe l'ajout de la solution gélifiante dans le bécher d'analyse en téflon : cela correspond à la forte diminution de l'amplitude de la composante en phase des variations de température comme cela a déjà été vu dans la partie précédente.

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE

Il est également possible d'obtenir une estimation du temps de gel de la solution à partir de cette courbe. On appelle « temps de gel » le temps nécessaire à la solution gélifiante pour passer de l'état liquide à l'état de gel. Il est le plus souvent estimé de façon qualitative (visuellement) : la viscosité de la solution augmente brutalement avant que la solution ne fige. Ce temps dépend notamment des conditions de pH de la solution utilisée pour réaliser la solution gélifiante : une solution acide conduira à des temps de gélification court alors qu'un milieu basique rallongera le temps de gel [96, 98]. Pour la solution étudiée, le temps de gel a été estimé autour de 25 min. On constate sur la Figure 5.9 qui reprend les mêmes données expérimentales en focalisant sur les quatre premières heures d'acquisition, que la courbe met en évidence la gélification de la solution et que cette dernière se produit au moment escompté. On peut noter aussi sur la courbe de légères oscillations, ces dernières sont la conséquence des variations de température dans la pièce où sont effectués les mesures : on observe en fait la régulation de la température dans la salle climatisée.



**FIGURE 5.9 :** Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice - Mise en évidence de la gélification de la solution gélifiante de TMOS par suivi de la composante en phase des variations de température.

## 5.4 Suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice

---

Suite à la formation du gel, la courbe remonte très légèrement. Cette évolution peut être mise en relation avec le phénomène de synérèse qui suit la formation d'un gel. En effet, une fois le gel formé, les réactions de polycondensation se poursuivent contribuant à la densification du réseau de silice ce qui conduit notamment à une séparation entre le liquide et le gel. La cinétique de ces réactions est en règle générale très lente.

Une fois le gel formé, l'étape d'échange de solvant est nécessaire en vue du séchage super-critique. Le passage d'une solution d'échange est observable sur la courbe.

L'échange de solvant a été effectué durant trois jours, l'obtention d'un aérogel passe ensuite par un séchage super-critique. Ce dernier s'effectue dans l'autoclave. Une fois que le dispositif a été placé dans l'autoclave, le dioxyde de carbone peut être injecté. Il est alors nécessaire de refroidir l'autoclave à une température en dessous de 278 K pour s'assurer que le dioxyde de carbone injecté est bien sous forme liquide. Il est ensuite nécessaire de remonter lentement la température (jusqu'à 310 K) pour se placer dans les conditions super-critiques. Cette partie de l'expérience n'a malheureusement pas pu être mesurée car l'évolution de la température conduit à variation globale de la résistance de platine de l'ordre de plusieurs dizaines de ohm, ce qui conduit à la saturation des amplificateurs d'instrumentation. Cependant, une fois l'échange de solvant effectué (environ 12 h) la température est ramenée à son niveau initial de 298 K, ce qui permet de poursuivre les mesures.

La pression est alors ramenée lentement à la pression atmosphérique : c'est à ce moment que s'effectue réellement le séchage du gel. On constate l'apparition sur la courbe d'une rupture très franche qui peut être interprétée comme une diminution de la conduction thermique du milieu étudié. Ce changement brutal sur la courbe serait idéalement attribué au passage du gel vers l'aérogel. Il est cependant nécessaire de nuancer l'interprétation de la courbe car un décollement entre le gel et le capteur ou l'apparition d'une fissure conduirait théoriquement à un comportement identique.

Mener une étude sur le suivi de procédé de fabrication aérogels est extrêmement difficile, car cela nécessite la mise en œuvre d'un capteur dans des conditions extrêmes : milieu super-critique. Nous n'avons pu, étant donné les difficultés rencontrées, qu'initier le travail qui visait à suivre en temps réel la fabrication d'un aérogel. Nous avons envisagé l'utilisation d'un capteur thermique, mesurant la conductivité thermique, pour suivre l'évolution du procédé. Le sensibilité du capteur ne permettant de suivre l'évolution de la conductivité thermique, nous nous sommes focalisés sur l'évolution de l'amplitude de la composante en phase des variations de température. Bien que n'étant pas l'image directe de la conductivité thermique, cette mesure reflète l'évolution des propriétés thermo-physiques (conductivité thermique et capacité thermique) du milieu étudié.

Cette première approche a montré qu'il était possible d'identifier la gélification de la solution gélifiante. L'étape de séchage super-critique n'a, pour le moment, pas pu être

## 5. SUIVI DE PROCÉDÉS PAR UNE MÉTHODE THERMIQUE

---

mesurée dans son intégralité. Le montage électronique actuellement utilisé ne permet pas de compenser les variations de résistance de l'élément chauffant liées aux changements importants de température au cours du séchage. Un montage compensé en température permettrait probablement de suivre l'intégralité du procédé de fabrication. Toutefois, un mode opératoire a été mis en place et ces premières observations sont encourageantes pour la poursuite de cette étude.

### 5.5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'illustrer une application possible de la méthode  $3\omega$ . La mise en œuvre de la méthode que l'on a appelé la méthode de la conductivité thermique apparente a été utilisée pour suivre l'évolution de différents procédés.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence un changement d'état à la surface du capteur grâce à la mesure de la conductivité thermique.

Dans un second temps, une étude de la cinétique d'une réaction de polymérisation a été réalisée. Dans ce cas de figure, la mesure de la conductivité thermique ne permet pas, avec le capteur actuel, de suivre directement l'évolution de cette réaction. En revanche, le suivi de l'amplitude de l'onde thermique (mesure des variations de température à une seule fréquence), grâce à un rapport signal sur bruit plus favorable, a permis d'identifier la gélification du polymère à différentes températures.

Enfin, une étude visant à suivre le procédé de fabrication d'un aérogel de silice a été initiée. Elle nécessite la mise en œuvre du capteur dans des conditions extrêmes (hautes pressions, fluide super-critique). Un montage ainsi qu'un protocole expérimental ont été proposés. Des premiers résultats, identifiant clairement l'étape de gélification ont été obtenus. Un montage électronique compensé en température devra par la suite être développé pour la poursuite de cette étude.

# Conclusions et perspectives

La connaissance des paramètres thermo-physiques de la matière est indispensable aussi bien dans le cas de procédés industriels que pour la recherche académique. Il s'agit d'un sujet d'actualité car de nombreux défis contemporains nécessitent des matériaux toujours plus innovants. La gestion de l'énergie thermique par exemple, est une problématique majeure. Le développement de nouveaux matériaux ayant des propriétés d'isolation thermique intéressantes (aérogel) par exemple ou bien améliorant la gestion de l'évacuation de la chaleur dans les micro-systèmes (couches minces), nécessitent des moyens de caractérisation adaptés.

L'éventail des méthodes développées à ce jour, dont une petite partie a été présentée en introduction de ce travail de thèse, est large et évolue régulièrement. De nombreuses recherches sont menées visant à proposer de nouvelles techniques de caractérisation et à améliorer celles déjà existantes. Chaque méthode permet d'accéder à un paramètre précis (conductivité thermique, capacité thermique, diffusivité thermique, effusivité thermique, etc.) et surtout s'applique préférentiellement à un état de la matière : la méthode de la plaque chaude gardée sera préférée pour les matériaux solides et isolants, la méthode du fil chaud est bien adaptée à l'étude des liquides et des gaz, etc.

Dans cette étude, notre intérêt s'est porté sur la méthode  $3\omega$ , car elle permettait *a priori* d'apporter des solutions en termes de caractérisation de matériaux développés dans le cadre des activités de recherche menées par l'équipe MITEA au sein de l'Institut d'Électronique du Sud

La méthode  $3\omega$  a été introduite en 1990 par David G. Cahill. La conductivité thermique de solides diélectriques a pu être mesurée de cette manière jusqu'à une température de 750 K. Cette méthode met à profit l'effet thermo-résistif qui se traduit pour les métaux par une variation linéaire de la résistance avec la température. Un paramètre appelé « coefficient de température en résistance » décrit ce phénomène physique.

L'alimentation par un courant alternatif sinusoïdal d'une résistance métallique réalisée sous forme de couche mince permet simultanément de créer une perturbation thermique à la surface d'un échantillon et de mesurer les variations de température résultantes. La mesure des oscillations de température se fait par le biais de la tension appelée  $3\omega$  aux bornes de cette résistance : produit du courant sinusoïdal variant en  $\omega$  et de la résistance, proportionnelle à la température variant en  $2\omega$ .

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

La considération d'une géométrie idéale pour l'élément chauffant permet une mise en équation et débouche sur l'écriture d'une expression reliant les variations de température, la puissance dissipée et les paramètres thermo-physiques du matériau étudié. Le cas de figure d'une résistance, supposée infiniment longue et de largeur finie, permet d'écrire une expression analytique pour les variations de température à la surface d'un substrat supposé d'épaisseur infinie.

Une étude complète de cette configuration met en exergue deux régimes de fonctionnement pour ce capteur. D'un côté, un régime thermique dit linéaire, où la largeur du fil peut être considérée comme négligeable devant l'épaisseur sur laquelle pénètre l'onde thermique : le fil de chauffe est alors assimilé à une ligne. De l'autre côté, un régime thermique dit planaire, où, à l'inverse, la largeur du fil peut être considérée comme très grande comparée à l'épaisseur sur laquelle pénètre l'onde thermique. Dans la limite de ces hypothèses, les expressions analytiques obtenues se simplifient grandement : deux équations simplifiées établissent que les variations de la température dépendent linéairement du logarithme népérien de la fréquence d'excitation (régime linéaire) ou de l'inverse de la racine carrée de la fréquence d'excitation (régime planaire). La conductivité thermique d'une part et l'effusivité thermique d'autre part sont accessibles à partir d'une simple régression linéaire.

Cette approche a été mise en œuvre pour la caractérisation de solides diélectriques. La comparaison entre les valeurs de conductivité thermique expérimentales mesurées et les valeurs répertoriées pour des substrats de référence ont validé le banc de mesure développé au cours de ce travail de thèse. En effet, la conductivité thermique de solides diélectriques a été mesurée avec une précision relative supérieure à 5 %.

La mise en place du banc de mesure  $3\omega$  s'est déroulée en trois temps : dans un premier temps le procédé de fabrication qui a permis la réalisation des capteurs a été développé. Parallèlement, un montage électronique (suppression du mode commun, détection synchrone) permettant la mesure de la tension  $3\omega$  a été mis au point. Enfin, un programme a été développé sur la plateforme Labview pour instrumenter le banc et automatiser les mesures ainsi que le traitement des données subséquent.

En adaptant ou complétant le modèle thermique initial développé pour la méthode  $3\omega$ , d'autres perspectives en termes de caractérisation deviennent envisageables. La méthode a notamment été étendue à la caractérisation des solides non diélectriques. L'utilisation de couches minces diélectriques, du fait de leur faible épaisseur, s'est avérée être une technique efficace pour isoler électriquement l'élément chauffant du substrat conducteur sans pour autant remettre en cause l'utilisation de la méthode de la pente pour la mesure de la conductivité thermique. Cette approche a été exploitée au cours de ce travail pour déterminer la conductivité thermique d'alliages à mémoire de forme de nickel/titane et a servi à mettre en évidence la dépendance de la conductivité thermique en fonction de la phase méta-stable (martensite ou austénite) dans laquelle se trouve l'alliage caractérisé.

Les couches minces proprement dites, briques de base dans la conception des micro-systèmes, ont aussi été étudiées. La mesure de la conductivité thermique a été réalisée

---

par une approche qui a été qualifiée de « différentielle », puisque la mesure s'effectue en deux étapes : la première étape consiste à déterminer les variations de température pour le substrat seul. La deuxième étape répète la même mesure, mais cette fois pour le substrat surmonté de la couche mince étudiée. La différence entre les deux séries de mesures permet de déterminer la résistance thermique introduite par la couche mince. Il devient alors possible, à condition que le contraste entre la conductivité thermique du substrat et de la couche mince soit important (la conductivité thermique du substrat devant être plus grande que celle de la couche mince), de remonter à la conductivité thermique de la couche mince. Des couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium déposées par PECVD ont été caractérisées en fonction de leur épaisseur. Les résultats obtenus sont en accord avec les données disponibles dans la littérature.

Nous avons montré que la méthode  $3\omega$  offrait des possibilités intéressantes pour la mesure de conductivité thermique sur les solides. La précision des mesures obtenues en fait un outil de caractérisation incontournable.

Dans la continuité du travail entrepris, la possibilité de caractériser des fluides par le biais de cette même méthode a été examinée. Deux approches très différentes ont été considérées pour étudier les liquides d'une part puis les gaz d'autre part.

La première approche a été appelée « méthode de la conductivité thermique apparente ». Le capteur est, dans ce cas, très semblable à celui utilisé pour caractériser les solides : l'élément chauffant est déposé sur un substrat. L'unique différence réside dans le fait qu'une couche mince diélectrique a été déposée sur l'élément chauffant pour l'isoler électriquement de son environnement. Le fluide que l'on souhaite étudier est alors placé à la surface du capteur. Nous avons opté pour l'utilisation d'une cavité en PDMS permettant d'accueillir le liquide et d'une enceinte sous vide dans le cas des gaz. La méthode consiste alors à mesurer dans un premier temps la conductivité thermique du substrat par la méthode classique, puis à réitérer la mesure une fois le milieu étudié mis en contact avec la surface du capteur. Lors de la deuxième série de mesures, la pente de la courbe permettra d'avoir accès à la conductivité thermique apparente, qui dans une certaine limite, est la somme de la conductivité thermique du substrat et du milieu fluide. Cette technique, relativement facile à mettre en œuvre, a été utilisée pour mesurer la conductivité thermique de liquides et de gaz communs. La précision de la mesure est de l'ordre de 15 % pour les liquides et est légèrement inférieure plus pour les gaz. Une telle précision n'est pas suffisante pour des visées métrologiques mais peut s'avérer satisfaisante étant donné la bonne répétabilité des mesures pour certaines applications.

La deuxième approche considérée est complètement différente. En effet, l'élément chauffant a été directement suspendu dans le fluide étudié. L'utilisation d'une couche mince suspendue pour réaliser l'élément chauffant a été proposée. Il s'agit d'une approche innovante qui n'avait à notre connaissance jamais été explorée. Elle permet *a priori* de simplifier le modèle thermique, mais complique en revanche le procédé de fa-

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

brication. En effet, pour suspendre la couche mince qui formera l'élément chauffant, on utilise une couche sacrificielle de silicium, qui est retirée à l'aide d'une gravure humide.

La caractérisation des liquides s'effectue alors de manière semblable à celle des solides, à ceci près qu'un soin tout particulier est nécessaire pour s'assurer de ne pas endommager le capteur pendant la manipulation. Les liquides communs ont été caractérisés et l'écart relatif avec les valeurs tabulées dans la littérature est inférieur à 18 %.

Concernant les gaz, l'utilisation d'un micro-fil suspendu pour leur caractérisation s'est heurtée à la réalité expérimentale : les modèles thermiques où les propriétés thermophysiques de l'élément chauffant sont négligées, du fait de son faible volume, ne permettent plus de rendre compte de la réalité. En effet, les gaz étant de bons isolants thermiques, une faible proportion de la chaleur dissipée dans l'élément chauffant diffuse dans le milieu environnant, alors que la majorité contribue à l'auto-échauffement du fil suspendu. Il devient dès lors nécessaire de prendre en compte les propriétés thermophysiques du fil dans le modèle. Deux modèles à symétrie cylindrique ont été proposés : un premier modèle prenant compte la capacité thermique du fil mais considérant toujours ce dernier comme infiniment long, et un deuxième modèle qui, en plus de tenir compte de la capacité thermique du fil, tient compte de sa longueur finie.

Ces modèles ont montré leur pertinence, car ils prédisent remarquablement bien l'allure des courbes observées mais ne permettent plus de remonter simplement aux propriétés du gaz étudié. Un ajustement aux moindres carrés a été utilisé pour estimer les paramètres thermo-physiques du gaz. On constate qu'étant donnée la géométrie du fil utilisé (micro-fil suspendu) le modèle unidirectionnel n'est pas suffisant car les effets de bords jouent un rôle prépondérant pour un fil ayant un rapport longueur sur rayon important. En revanche, le modèle 2D a permis d'estimer la conductivité thermique avec une précision d'environ 15 %. Ici encore, la précision n'est pas suffisante pour des applications métrologiques, mais un tel capteur offre des perspectives intéressantes en termes de miniaturisation et d'intégration.

Les écarts plus importants observés comparés aux solides pour la caractérisation des fluides, ne sont pas clairement compris. Cependant, il convient de remarquer que les phénomènes de convection pourraient expliquer partiellement les écarts observés, même si toutes les précautions ont été prises pour limiter leur influence.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la mise en œuvre de la méthode de la conductivité thermique apparente. L'idée était d'utiliser une méthode thermique pour suivre l'évolution d'un procédé. La méthode  $3\omega$  est particulière bien adaptée à cet effet, car c'est une méthode fréquentielle, ce qui permet de multiplier le nombre de points de mesure de manière à obtenir un suivi en temps réel.

Deux exemples introductifs ont été présentés. Tout d'abord, nous avons montré qu'il était possible de mettre évidence un changement d'état en étudiant le passage

---

de l'eau solide à un état liquide grâce à son changement de conductivité thermique. Dans un second temps, nous avons étudié la cinétique de polymérisation du PDMS en fonction de la température. Dans ce cas, le rapport signal sur bruit ne permet pas de mettre en évidence la prise en masse du polymère. L'observation de l'amplitude des variations de température (à une fréquence donnée) permet en revanche d'observer ce changement. Dans ce cas, l'évolution ne peut plus être directement attribuée à un changement de conductivité thermique mais montre les variations du couple conductivité thermique/diffusivité thermique. Nous avons mis en évidence que plus la température de polymérisation est élevée plus la cinétique est rapide.

Enfin, nous avons appliqué cette même méthode au suivi du procédé de fabrication d'un aérogel de silice. Ce type de matériaux nanoporeux sont des isolants thermiques exceptionnels et pourraient être amenés à jouer un rôle considérable dans l'amélioration des performances énergétiques des bâtiments. Le procédé de fabrication d'un aérogel est long et comprend de nombreuses étapes. La connaissance précise de l'évolution du « sol » (solution précurseur), puis du « gel » et enfin de l'aérogel au travers de ces étapes, permettrait d'optimiser le procédé de fabrication.

La mise en œuvre de cette mesure s'est avérée particulièrement délicate, puisque l'une des étapes du procédé se fait dans un environnement super-critique. Néanmoins, l'évolution de l'amplitude de l'onde thermique a été mesurée et a permis d'identifier la gélification de la solution précurseur. Le banc de mesure et notamment l'électronique que nous avons développé ne permet pas actuellement de suivre le procédé dans son intégralité. En effet, afin d'améliorer le circuit utilisé, il conviendra de prendre en considération et de compenser les changements de température importants mis en jeu au cours du procédé, causant une variation élevée de la résistance de l'élément chauffant et entraînant la saturation des amplificateurs d'instrumentation.

### §§§

Le travail réalisé pendant ce doctorat offre de nouveaux outils à l'équipe MITEA en termes de caractérisation thermique de la matière. En effet, une nouvel axe de recherche reposant sur ce banc de mesure est en train de voir le jour : à savoir l'étude des propriétés thermo-physiques de couches minces de semi-conducteurs pour l'optimisation de cellules photovoltaïques à concentration solaire.

Cependant, plusieurs points méritent encore d'être approfondis et pourront faire l'objet de futures recherches.

Dans un premier temps, un travail complémentaire devra être fait pour les capteurs destinés à la mesure de conductivité thermique de liquides et de gaz, visant à expliquer et corriger les légers écarts qui subsistent entre les valeurs mesurées et les valeurs de référence. Une piste de travail pourrait être la prise en compte des phénomènes de

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

convection qui ont été, pour le moment, négligés. Une meilleure précision de mesure pourra déboucher sur des instruments pour des applications métrologiques.

Parallèlement, une deuxième voie de recherche mériterait d'être envisagée, à savoir la miniaturisation des dispositifs. Nous l'avons vu, les capteurs développés mettent à profit les techniques de la micro-électronique. Il sera intéressant d'étudier dans quelle limite il est possible de réduire leur taille ce qui permettra leur intégration à d'autres systèmes.

Pour finir, l'accent a été mis au cours de ce travail thèse au travers du dernier chapitre sur la possibilité d'utiliser une méthode thermique pour réaliser un suivi temporel de l'évolution d'un procédé. Toutefois, dans la majorité des cas, ces évolutions mettent en jeu des changements de température et il devient alors nécessaire de compenser ces variations au niveau du capteur. Le développement d'une électronique adaptée permettrait de couvrir une plus large gamme d'applications.

L'ensemble de ces perspectives souligne tout l'intérêt d'une poursuite de ces travaux sur la caractérisation des matériaux. La méthode  $3\omega$  possède de nombreux avantages comme sa souplesse d'utilisation et son adaptabilité. Elle pourra jouer un rôle dans la mise au point de matériaux plus performants visant à répondre à certains défis d'aujourd'hui et de demain.

# Annexes

## ANNEXES

---

## Annexe A

# Certificat du matériau de référence BCR-724

	<b>EUROPEAN COMMISSION</b> DIRECTORATE-GENERAL <b>Joint Research Centre</b>	
<b>Certification of thermal conductivity and thermal diffusivity up to 1025 K of a glass-ceramic reference material BCR-724</b>		
<b>D. Salmon</b> National Physical Laboratory (NPL) Teddington, United Kingdom		
<b>G. Roebben, A. Lamberty</b> European Commission, Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements Geel, Belgium		
<b>R. Brandt</b> Forschungsinstitut für Kerntechnik und Enregiewandlung Stuttgart, Germany		

## A. CERTIFICAT DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE BCR-724

### ABSTRACT

This certification report is largely based on the final report of a research project, funded by the European Community under the 'Competitive and Sustainable Growth' program ("HTCRM – High Temperature Certified Reference Material", contract SMT4-CT98-2211 [1]). The project intended to produce a reference material with certified thermal conductivity ( $\lambda$ ) and diffusivity ( $\alpha$ ). Samples in the shape of cylinders with different diameter and thickness were prepared from large blocks of Pyroceram 9606.

The material was tested for homogeneity. Homogeneity was found sufficient for the intended use, and the corresponding uncertainty contribution was determined. Dispatch and storage conditions were judged non-critical for this glass-ceramic material. However, stability of the samples under repeated heating cycles to elevated temperatures needed to be investigated. An uncertainty contribution was determined based on a limited use of the CRM of 10 times heating up to 1025 K. The certified values were determined through an interlaboratory exercise. Thermal diffusivity was determined using laser-flash and Xenon lamp methods. Thermal conductivity was measured using guarded hot plate apparatus and hot-wire/hot-strip methods. The following certified values and associated uncertainties were assigned.

BCR-724 glass-ceramic		
certified value <sup>a</sup>	unit	uncertainty <sup>b</sup>
$\alpha = 4.406 - 1.351 \cdot 10^{-2} T + 2.133 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.541 \cdot 10^{-8} T^3 + 4.147 \cdot 10^{-12} T^4$	$\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-6}$	6.1 %
$\lambda = 2.332 + 515.1/T$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	6.5 %

<sup>a</sup> The certified value is valid only in a temperature range from room temperature to 1025 K. It is no longer valid when the sample has been heated up 10 times or more to 1025 K, or if it is heated up to a temperature in excess of 1025 K. In the equations, T is temperature (K).

<sup>b</sup> Expanded uncertainty (coverage factor  $k = 2$ , confidence level of about 95 %)

**FIGURE A.1 : Certification du matériau BCR-724 - Certificat pour la conductivité thermique et diffusivité thermique jusqu'à 1025 K pour la céramique BCR-724.**

Annexe B

Masque de photolithographie

## B. MASQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE

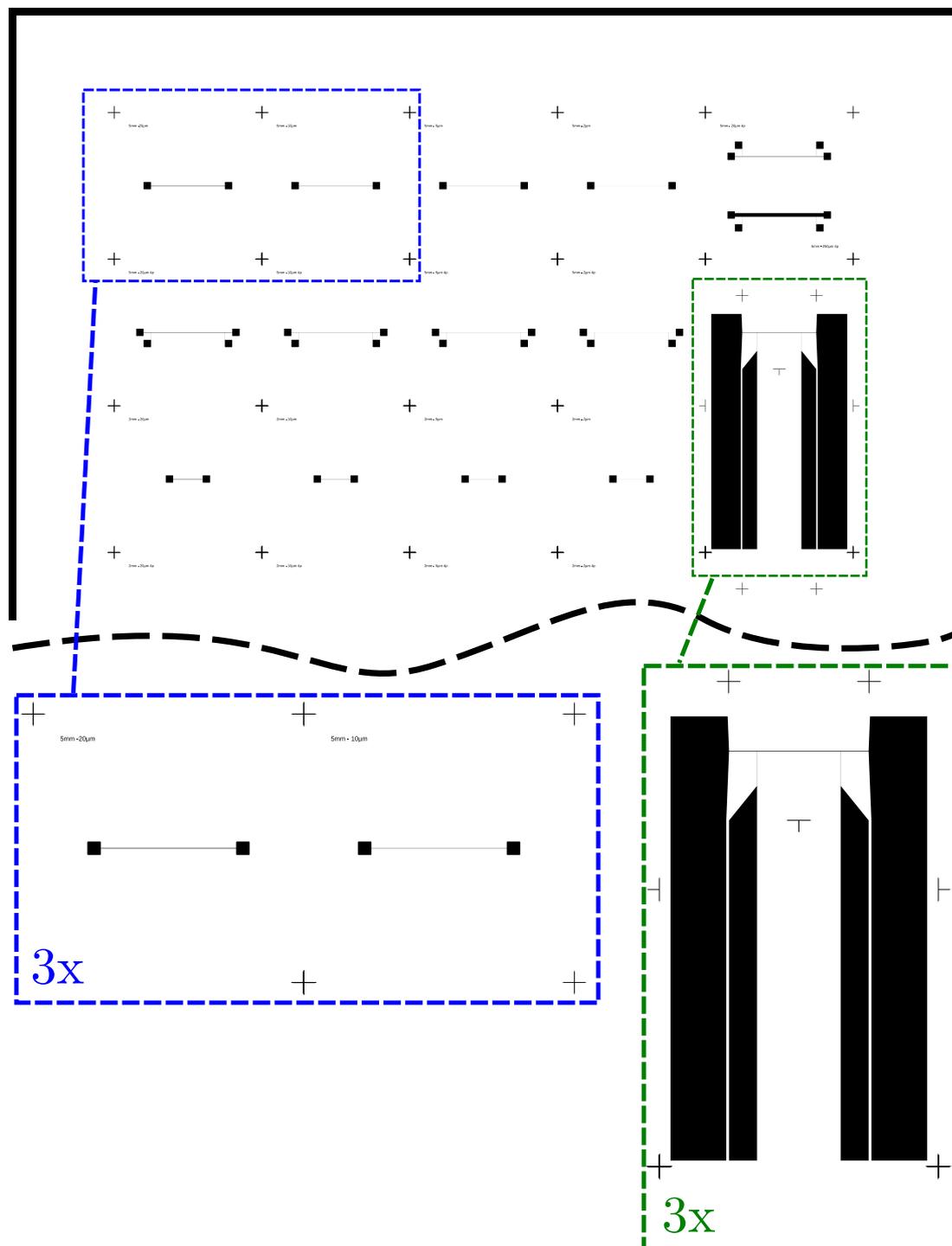


FIGURE B.1 : Masque de photolithographie - Illustration d'une partie du masque de photolithographie. Grossissements des motifs principaux utilisés par la réalisation de capteurs.

## Annexe C

# Procédés de fabrication détaillés

### C.1 Fabrication des éléments chauffants sur solides

Préparation des échantillons	Dégraissage (Acétone, Ethanol, Eau)
Métallisation	Dépôt Ti/Pt : 10 nm/200 nm par évaporation au canon à électrons
Etallement résine	Résine positive s1818. Tournette : 5000 rpm, acc : 5. Séchage : 1 min à 388 K
Photolithographie	Aligneuse EVG 620 (365 nm 11 mW, 400 nm 16 mW). Exposition : 7s, hard contact. Développement : 1 min 30 s MF321. Durcissement : 5 min à 388 K
Structuration de la couche métallique	Gravure sèche RIE. Plasma Argon (pression de travail : 15 mTorr, Ar 100 sccm, puissance RF 200 W, puissance LF 400 W) $\approx$ 3min30s
Nettoyage	Gravure sèche RIE. Plasma Oxygène (pression de travail : 15 mTorr, O <sub>2</sub> 100 sccm, puissance RF 0 W, puissance LF 800 W) 5min. Acétone dans un bain à ultrasons. eau.

**TABLEAU C.1** : Procédé détaillé pour la fabrication des structures sur solides diélectriques

## C. PROCÉDÉS DE FABRICATION DÉTAILLÉS

---

### C.2 Paramètres de dépôts des couches de minces par PECVD

	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
Pression enceinte (mTorr)	1800	1800
Température (K)	553	553
SiH <sub>4</sub> (sccm)	50	14
NH <sub>3</sub> (sccm)	500	-
N <sub>2</sub> (sccm)	400	-
N <sub>2</sub> O (sccm)	-	1000
Ar (sccm)	400	100
Puissance RF (W)	200	100

**TABLEAU C.2** : Paramètres de dépôt PECVD pour les couches minces diélectriques de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium.

### C.3 Fabrication des micro-fils suspendus

Préparation des échantillons	Dégraissage (Acétone, Éthanol, Eau)
Métallisation	Dépôt Cr/Pt : 10 nm/200 nm par évaporation canon à électrons
Étalement résine	Résine positive s1818. Tournette : 5000 rpm, acc : 5. Séchage : 1 min à 388 K
Photolithographie	Aligneuse EVG 620 (365 nm 11 mW, 400 nm 16 mW). Exposition : 7s, hard contact. Développement : 1 min 30 s MF321. Durcissement : 5 min à 388 K
Structuration couche métallique	Gravure sèche RIE. Plasma Argon (pression de travail : 10 mTorr, Ar 50 sccm, puissance RF 200 W, puissance LF 400 W) $\approx$ 3 min 30 s
Nettoyage	Gravure sèche RIE. Plasma Oxygène (pression de travail : 15 mTorr, O <sub>2</sub> 100 sccm, puissance RF 0 W, puissance LF 800 W) 5 min. Acétone dans un bain à ultrasons. eau.
Étalement résine	Résine positive s1818. Tournette : 5000 rpm, acc : 5. Séchage : 1 min à 388 K
Photolithographie avec alignement	Aligneuse EVG 620 (365 nm 11 mW, 400 nm 16 mW). Exposition : 7 s, hard contact. Développement : 1 min 30 s MF321. Durcissement : 5 min à 388 K
Structuration de la couche de SiN <sub>x</sub> face avant	Gravure sèche RIE. Plasma CHF <sub>3</sub> (100 cc, 200 W) $\approx$ 3 min 30 s
Nettoyage	Gravure sèche RIE. Plasma Oxygène (pression de travail : 15 mTorr, O <sub>2</sub> 100 sccm, puissance RF 0 W, puissance LF 800 W) 5 min. Acétone dans bain à ultrasons. eau.
Étalement résine face avant (protection face avant)	Résine positive s1818. Tournette : 2000 rpm, acc : 5. Séchage : 1 min à 388 K
Étalement résine face arrière	Résine positive s1818. Tournette : 5000 rpm, acc : 5. Séchage : 1 min à 388 K
Photolithographie face arrière avec alignement face avant	Aligneuse EVG 620 (365 nm 11 mW, 400 nm 16 mW). Exposition : 7 s, hard contact. Développement : 1 min 30 s MF321. Durcissement : 5 min à 388 K
Structuration de la couche de SiN <sub>x</sub> face arrière	Gravure sèche RIE. (pression de travail : 10 mTorr, O <sub>2</sub> 35 sccm, CHF <sub>3</sub> 100 sccm, puissance RF 40 W, puissance LF 800 W) $\approx$ 3min30s
Nettoyage	Gravure sèche RIE. Plasma Oxygène (pression de travail : 15 mTorr, O <sub>2</sub> 100 sccm, puissance RF 0 W, puissance LF 800 W) 5 min. Acétone dans bain à ultrasons. eau.
Gravure humide du silicium	Attaque 40 % KOH $\approx$ 5 h à 358 K
Rinçage	eau (deux bains), éthanol, isopropanol

TABLEAU C.3 : Procédé détaillé pour la fabrication des structures suspendues

## **C. PROCÉDÉS DE FABRICATION DÉTAILLÉS**

---

# Bibliographie

- [1] E. S. Domalski and E. D. Hearing. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase, vol 3. *Journal of physical and chemical reference data*, 25(1) :1–525, 1996. [xiii](#)
- [2] W. M. Haynes. *Handbook of chemistry and physics, 92<sup>nd</sup> edition : Thermal conductivity of liquids*. Taylor and Francis, 2011-2012. [xiii](#), [94](#), [95](#), [116](#), [118](#)
- [3] E. W. Lemmon. *Handbook of chemistry and physics, 92<sup>nd</sup> edition : Thermophysical properties of fluids*. Taylor and Francis, 2011-2012. [xiii](#), [99](#), [123](#)
- [4] C. H. Mastrangelo, Y. C. Tai, and R. S. Muller. Thermophysical properties of low-residual stress, silicon-rich, LPCVD silicon-nitride films. *Sensors and actuators : A-physical*, 23(1-3) :856–860, 1990. [xiii](#), [112](#), [120](#)
- [5] Loi Grenelle 1, loi n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l’environnement. [1](#)
- [6] L. Yeh and R. C. Chu. *Thermal management of microelectronic equipment : heat transfer theory, analysis methods and design practices*. ASME Press, 2002. [1](#), [69](#)
- [7] X. C. Tong. *Advanced materials for thermal management of electronic packaging*. Springer, 2011. [1](#), [69](#)
- [8] J. G. Korvink and O. Paul. *MEMS : a practical guide to design, analysis, and applications*. William Andrew, 2005. [2](#)
- [9] J. Fourier. *Théorie analytique de la chaleur*. Firmin Didot père et fils, 1822. [6](#)
- [10] F. Incropera, D. DeWitt, T. Bergman, and A. Lavine. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley and Sons, 2006. [6](#), [9](#), [12](#)
- [11] B. Eyglunet. *Manuel de thermique : Théorie et pratique*. Editions Hermes, 1997. [7](#)
- [12] J. Taine and J-P. Petit. *Transferts thermiques : Mécanique des fluides anisothermes*. Bordas, 1989. [7](#)

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [13] Décret no 2010-1269 du 26 octobre 2010 relatif aux caractéristiques thermiques et à la performance énergétique des constructions, Ministère de l'écologie , de l'énergie du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat. [12](#)
- [14] A. Degiovanni. Conductivité et diffusivité thermique de solides. *Techniques de l'ingénieur*, (R 2850). [13](#)
- [15] M. Siu and C. Bulik. National bureau of standards line-heat-source guarded-hot-plate apparatus. *Review of scientific instrument*, 52(11) :1709–1716, 1981. [13](#)
- [16] ASTM C177 04. Standard test method for steady-state heat flux measurements and thermal transmission properties by means of the guarded-hot-plate apparatus. *Annual book of ASTM Standards*, 4 :21–42, 2008. [13](#)
- [17] American National Standards Institute. Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus. 1991. [13](#)
- [18] W. Woodside. Analysis of errors due to edge heat loss in guarded hot plates. *ASTM*, STP 217 :49–62, 1957. [14](#)
- [19] B. Le Neindre. Mesure de la conductivité thermique des liquides et des gaz. (R 2920). [15](#), [22](#)
- [20] R. Zarr. Uncertainty analysis of thermal transmission properties determined by ASTM C177-04. *Journal of testing and evaluation*, 38(2) :1–10, 2010. [15](#)
- [21] J. E. S. Venart. A simple radial heat flow apparatus for fluid thermal conductivity measurements. *Journal of scientific instruments*, 4 :727–731, 1967. [15](#), [16](#)
- [22] R. Nikolić and J. Tripković. Measurements of thermal conductivities of some low-melting materials in a concentric cylinder apparatus. *Applied physics A - Materials science & processing*, 44(4) :293–297, 1987. [16](#)
- [23] ASTM C335/C335M. Standard test method for steady-state heat properties of pipe insulation. *Annual book of ASTM Standards*, pages 1–14, 2011. [16](#)
- [24] S. Robert. *Thermal analysis of materials*. Marcel Dekker, 1994. [17](#)
- [25] H. M. Roder. A transient hot wire thermal conductivity apparatus for fluids. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 86(5) :458–480, 1981. [18](#), [20](#), [22](#)
- [26] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, and W. A. Wakeham. Historical evolution of the transient hot-wire technique. *International journal of thermophysics*, 31 :1051–1072, 2010. [18](#)

- 
- [27] R. G. Richard and I. R. Shankland. A transient hot-wire method for measuring the thermal conductivity of gases and liquids. *International journal of thermophysics*, 10(3) :673–686, 1989. [18](#), [20](#)
- [28] P. Andersson and G. Bäckström. A transient hot wire thermal conductivity apparatus for fluids. *Review of scientific instruments*, 47(2) :204–209, 1975. [18](#)
- [29] J. J. Healy, J. J. De Groot, and J. Kestin. The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity. *Physica C*, 82 :392–408, 1976. [18](#)
- [30] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press, 1986. [18](#), [33](#)
- [31] D. Leclercq and P. They. Apparatus for simultaneous temperature and heat-flow measurements under transient conditions. *Review of scientific instrument*, 54(3) :374–380, 1983. [22](#)
- [32] D. Defer, S. Belattar, and B. Duthoit. Non-destructive in situ inspection of a wall by thermal impedance. *Materials and structures*, 26 :3–7, 1993. [22](#)
- [33] T. Log and S. E. Gustafsson. Transient plane source (TPS) technique for measuring thermal transport properties of building materials. *Fire and materials*, 19 :43–49, 1995. [22](#)
- [34] J. C. Krapez. Mesure de l’effusivité thermique : méthodes par contact. *Techniques de l’ingénieur*, (R 2958). [22](#)
- [35] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of applied physics*, 32(9) :1679–1684, 1961. [23](#)
- [36] H. L. Lee and D. P. H. Hasselman. Comparison of data for thermal diffusivity obtained by laser-flash method using thermocouple and photodetector. *Journal of american ceramic society*, 68(1) :12–13, 1985. [24](#)
- [37] B. Hay, J-R. Filtz, and J-C. Batsale. Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash. *Techniques de l’ingénieur*, (R 2955). [24](#)
- [38] L. Vozar and W. Hohenauer. Flash method of measuring the thermal diffusivity. A review. *High temperatures - High pressures*, 35(3) :253–264, 2003. [25](#)
- [39] J. A. Cape and G. W. Lehman. Temperature and finite pulse time effects in the flash method for measuring the thermal diffusivity. *Journal of applied physics*, 34(7) :1909 –1913, 1963. [25](#)
- [40] T. Azumi and Y. Takahashi. Novel finite pulsewidth correction in flash thermal diffusivity measurement. *Review of scientific instruments*, 53(9) :1411–1413, 1981. [25](#)

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [41] P. Claudy. *Analyse calorimétrique différentielle*. Lavoisier, 2005. 25
- [42] D. G. Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the  $3\omega$  method. *Review of scientific instrument*, 61(2) :802–808, 1990. 28, 30, 36, 38
- [43] T. Borca-Tasciuc, W. L. Liu, J. L. Liu, T. F. Zeng, D. W. Song, C. D. Moore, G. Chen, K. L. Wang, M. S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, T. Koga, and M. S. Dresselhaus. Thermal conductivity of symmetrically strained Si/Ge superlattices. *Superlattices and microstructures*, 28(3) :199–206, 2000. 28
- [44] T. Y. Choi, M. H. Maneshian, B. Kang, W. S. Chang, C. S. Han, and D. Poulikakos. Measurement of the thermal conductivity of a water-based single-wall carbon nanotube colloidal suspension with a modified 3-omega method. *Nanotechnology*, 20(31) :199–206, 2009. 28
- [45] M. L. Bauer, C. M. Bauer, M. C. Fish, R. E. Matthews, G. T. Garner, A. W. Lichtenberger, and P. M. Norris. Thin-film aerogel thermal conductivity measurements via  $3\omega$ . *Journal of non-crystalline solids*, 357(15) :2960–2965, 2011. 28
- [46] P. B. Kaul, K. A. Day, and A. R. Abramson. Application of the three omega method for the thermal conductivity measurement of polyaniline. *Journal of applied physics*, 101(8), 2007. 28
- [47] S. Franssila. *Introduction to microfabrication*. John Wiley and Sons, 2004. 28, 44
- [48] E. D. Macklen. *Thermistors*. Electrochemical Publications, 1979. 29, 30
- [49] N. O. Birge and S. R. Nagel. Wide-frequency specific heat spectrometer. *Review of scientific instrument*, 58(8) :1464–1470, 1987. 30, 40
- [50] M. Chirtoc, J. Gibkes, R. Wernhardt, J. Pelzl, and A. Wieck. Local investigation of phase transition in NiTi shape-memory alloy by modulated scanning thermal microscopy (STHM). *5<sup>th</sup> European Thermal-Sciences Conference*, 2008. 30
- [51] D. De Koninck. Thermal conductivity measurements using the 3-omega technique : application to power harvesting microsystems. Master’s thesis, McGill University, 2008. 31, 38, 40
- [52] H. Francis. *Advanced calculus for engineers*. Prentice Hall, 1948. 33, 34
- [53] B. Franck. *Introduction to the Bessel functions*. Dover publication Inc, 1958. 33
- [54] B. Harry. *Tables of integral transforms*. McGraw-Hill Book Company Inc, 1954. 36
- [55] N. Maluf and K. Williams. *An introduction to microelectromechanical systems engineering*. Artech House, 2004. 45

- 
- [56] St. Burghartz and B. Shulz. Thermophysical properties of sapphire, AlN and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> down to 70 K. *Journal of nuclear materials*, 212 :1065–1068, 1994. [49](#), [53](#), [82](#)
- [57] C. T. Kelley. *Iterative methods for optimization*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1999. [52](#)
- [58] F. R. Charvat and W. D. Kingery. Thermal conductivity -13 - Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. *Journal of the american ceramic society*, 40(9) :306–315, 1957. [53](#)
- [59] J. L. Weeks and R. L. Seifert. Note on the thermal conductivity of synthetic sapphire. *Journal of the american ceramic society*, 35(1) :15–15, 1952. [53](#)
- [60] A. Y. Ahmed, J. O. Dennis, M. N. M. Saad, and W. A. Talah. Design and simulation of a high temperature MEMS micro-hotplate for application in trace gas detection. *International conference on semiconductor electronics, proceedings*, pages 153–157, 2008. [60](#)
- [61] G. Z. Yan, Z. N. Tang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin, I. M. Hsing, and Y. Y. Wang. An experimental study on high-temperature metallization for micro-hotplate-based integrated gas sensors. *Sensors and actuators B - Chemical*, 86(1) :1–11, 2002. [60](#)
- [62] P. Schlosser, H. Louche, D. Favier, and L. Orgeas. Image processing to estimate the heat sources related to phase transformations during tensile tests of NiTi tubes. *Strain*, 43(3) :260–271, 2007. [67](#)
- [63] P. Schlosser, D. Favier, H. Louche, and L. Orgeas. Experimental characterization of NiTi SMAs thermomechanical behaviour using temperature and strain full-field measurements. *State-of-the-Art research and application of SMAs technologies*, 59 :140–149, 2009. [67](#)
- [64] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson. Thermal conductivity of  $\alpha$ -Si:H thin films. *Physical review B*, 50(9) :6077–6081, 1994. [69](#), [70](#), [84](#), [85](#)
- [65] S-M. Lee and D. G. Cahill. Heat transport in thin film dielectric. *Journal of applied physics*, 81(6) :2590–2595, 1997. [69](#), [70](#), [84](#), [85](#)
- [66] T. Yamane, N. Nagai, S. Katayama, and M. Todoki. Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a  $3\omega$  method. *Journal of applied physics*, 91(12) :9772–9776, 2002. [69](#), [84](#)
- [67] S. R. Choi, J. Kim, and D. Kim.  $3\omega$  method to measure thermal properties of electrically conducting small-volume liquid. *Review of scientific instruments*, 78(8) :1–7, 2007. [76](#), [126](#)
- [68] T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, and G. Chen. Data reduction in the  $3\omega$  method for thin-film thermal conductivity determination. *Review of scientific instrument*, 72(4) :2139–2147, 2001. [76](#), [77](#), [80](#)

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [69] I. K. Moon, Y. H. Jeong, and S. I. Kwun. The  $3\omega$  technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid. *Review of scientific instruments*, 30(1) :29–35, 1996. [88](#), [126](#)
- [70] F. Chen, J. Shulman, Y. Xue, and C. W. Chu. Thermal conductivity measurement under hydrostatic pressure using the  $3\omega$  method. *Review of scientific instruments*, 75(11) :4578–4583, 2004. [88](#), [126](#)
- [71] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21(1) :27–40, 2000. [93](#)
- [72] J. Melin and S. R. Quake. Microfluidic large-scale integration : The evolution of design rules for biological automation. *Annual review of biophysics and biomolecular structure*, 36 :213–231, 2007. [93](#)
- [73] S. K. Sia and G. M. Whitesides. Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies. *Electrophoresis*, 24(21) :3563–3576, 2003. [93](#)
- [74] E. Yusibani, P. L. Woodfield, M. Fujii, K. Shinzato, X. Zhang, and Y. Takata. Application of the three-omega method to measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of hydrogen gas. *International journal of thermophysics*, 30(2) :397–415, 2009. [100](#), [119](#), [122](#)
- [75] E. Yusibani, P. L. Woodfield, S. Moroe, K. Shinzato, M. Kohno, Y. Takata, and M. Fujii. A procedure for application of the three-omega method to measurement of gas thermal conductivity. *Journal of science and technology*, 4(1) :146–158, 2009. [100](#), [122](#)
- [76] C. Dames and G. Chen.  $1\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$  methods for measurements of thermal properties. *Review of scientific instrument*, 76(12) :1–14, 2005. [104](#), [105](#)
- [77] L. Lu, W. Yi, and D. Zhang.  $3\omega$  method for specific and thermal conductivity measurements. *Review of scientific instrument*, 72(7) :2996–3003, 2001. [104](#)
- [78] E. Yusibani, P. L. Woodfield, M. Kohno, K. Shinzato, Y. Takata, and M. Fujii. End effects in the three-omega method to measure gas thermal conductivity. *Internationnal journal of thermophysics*, 67(3) :833–850, 2008. [107](#), [119](#), [122](#)
- [79] P. Temple-Boyer. Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiNx films deposited from silane and ammonia. *Journal of Vacuum Science and Technology : Vacuum Surfaces and Films*, 16(4) :2003–2007, 1998. [113](#)
- [80] V. Vesovic, W. A. Wakeham, G. A. Olchowy, J. V. Sengers, J. T. R. Watson, and J. Millat. The transport-properties of carbon-dioxide. *Journal of physical and chemical reference data*, 19(3) :763–808, 1990. [124](#)

- 
- [81] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air. *International journal of thermophysics*, 25(1) :21–69, 2004. [124](#)
- [82] W. Cencek, M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium. *Journal of chemical physics*, 136(22), 2012. [124](#)
- [83] R. D. Fleeter, J. Kestin, R. Paul, and W. A. Wakeham. The thermal conductivity of mixtures of nitrogen with 4 noble gases at room temperature. *Physica A*, 108(2-3) :371–401, 1981. [124](#)
- [84] A. A. Clifford, R. Fleeter, J. Kestin, and W. A. Wakeham. Thermal-conductivity of some mixtures of monoatomic gases at room temperature and at pressures up to 15 MPa. *Physica A*, 98(3) :467–490, 1979. [124](#)
- [85] S. Gauthier, A. Giani, and P. Combette. Gas thermal conductivity measurement using a  $3\omega$  based sensor. *Design, test, integration and packaging of MEMS/MOEMS, Proceedings*, page 160, 2012. [124](#)
- [86] J. Hong, Y. Soo Chang, and D. Kim. Development of a micro liquid-level sensor for harsh environments using a periodic heating technique. *Measurement science and technology*, 21(10) :1–8, 2010. [126](#)
- [87] J. Hong, Y. Soo Chang, and D. Kim. Development of a micro thermal sensor for real-time monitoring of lubricating oil concentration. *International journal of refrigeration*, 34(1) :374–382, 2010. [126](#)
- [88] T. Yamamoto, T. Nojimab, and T. Fujii. PDMS-glass hybrid microreactor array with embedded temperature control device. Application to cell free protein synthesis. *Lab on chip*, 2(4) :197–202, 2002. [132](#)
- [89] L. Kocon and J. Phalippou. Aérogels - Aspects fondamentaux. *Techniques de l'ingénieur*, (AF 3 609). [134](#)
- [90] L. Kocon and J. Phalippou. Aérogels - Aspects matériaux. *Techniques de l'ingénieur*, (N 20). [134](#)
- [91] J. Fricke, R. Caps, D. Buttner, U. Heinemann, and E. Hummer. Silica aerogel - a light-transmitting thermal superinsulator. *Journal of non-crystalline solids*, 95-6 :1167–1174, 1987. [135](#)
- [92] M. Schmidt and F. Schwertfeger. Applications for silica aerogel products. *Journal of non-crystalline solids*, 225(1) :364–368, 1998. [135](#)
- [93] R. Baetens, B. P. Jelle, and A. Gustavsen. Aerogel insulation for building applications : A state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, 43(4) :761–769, 2011. [135](#)

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [94] S. S. Kistler. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, 127 :741–741, 1931. [135](#)
- [95] S. Calas-Etienne. *Surface et porosité dans les aérogels de silice : étude structurale et texturale*. PhD thesis, Université Montpellier II, 1997. [135](#)
- [96] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science : The physics and chemistry of Sol-Gel processing*. Academic Press Inc, 1990. [135](#), [142](#)
- [97] G. Lumia. Utilisation du CO<sub>2</sub> super-critique comme solvant de substitution. *Techniques de l'ingénieur*, (IN 5). [137](#), [138](#)
- [98] Y. Masmoudi. *Etude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2006. [142](#)







# CARACTÉRISATION THERMIQUE DE LA MATIÈRE PAR LA MÉTHODE $3\omega$

**Mot-clés** : méthode  $3\omega$ , caractérisation thermique, conductivité thermique, effet thermo-résistif, couches minces, micro-technologies, MEMS.

Cette thèse de doctorat porte sur le développement d'un banc de mesure pour la caractérisation thermique de la matière. Les techniques et instruments employés pour la mesure des propriétés thermo-physiques sont nombreux, évoluent constamment. Ils sont aujourd'hui encore le centre d'attention de multiples recherches. Ils sont néanmoins bien souvent adaptés préférentiellement à un état de la matière et à la mesure spécifique d'un paramètre thermique.

Le banc développé repose sur la méthode dite  $3\omega$ , qui consiste à observer la réponse thermique fréquentielle d'un matériau soumis à un flux thermique harmonique. Cette technique met à profit l'effet thermo-résistif qui accomplit la transduction du domaine thermique vers le domaine électrique. Elle permet alors de mesurer simplement les variations de température en fonction de la fréquence d'excitation donnant ainsi accès aux propriétés thermo-physiques du milieu étudié.

Nous montrons que la méthode  $3\omega$  permet effectivement d'une part de mesurer efficacement la conductivité thermique, mais également d'estimer la capacité thermique isobare. De plus, alors qu'elle a été initialement introduite pour la caractérisation des solides, nous élargissons le champ d'application de cette technique, via un dispositif expérimental adapté, pour l'étendre aux autres états de la matière, à savoir les liquides et aux gaz.

Le capteur proposé est fabriqué à l'aide des techniques de la micro-électronique et basé sur la technologie du silicium, ce qui permet de réduire fortement ses dimensions et offre des perspectives intéressantes en termes de miniaturisation et d'intégration.

---

## THERMAL CHARACTERIZATION OF MATTER USING THE $3\omega$ METHOD

**Keywords** :  $3\omega$  method, thermal characterization, thermal conductivity, thermo-resistive effect, thin films, microtechnologies, MEMS.

This PhD thesis is devoted to the development of a measurement bench for thermal characterization. Nowadays, sensing techniques and instruments dedicated to this propose are numerous and evolve constantly : they still are an important research area. However, each instrument deals preferentially with one state of matter and measure mostly a unique thermal parameter.

This measurement bench uses the so-called  $3\omega$  technique, which consists in the measurement the thermal frequency response of a medium subject to an harmonic thermal heat flux. It is based on the thermoresistive effect that links the thermal domain to the electrical domain. It therefore gives an easy way to measure the thermal variations in function of the frequency and allows the determination of the thermal properties

Initially introduced for solids, we show that this tool can indeed measure the thermal conductivity but also gives access to thermal capacity. Moreover, we expand its field of applications to other states of matter : liquids and gases.

The sensor is fabricated using the microelectronics techniques and uses the silicon technology. That allows to reduce its dimensions and offers interesting prospects in terms of miniaturization and integration.