



**HAL**  
open science

# Étude des propriétés thermiques de bibliothèques d'alliages ternaires en couches minces et mise en évidence du transport non-diffusif par spectroscopie thermique pompe-sonde femtoseconde

Quentin d' Acremont

► **To cite this version:**

Quentin d' Acremont. Étude des propriétés thermiques de bibliothèques d'alliages ternaires en couches minces et mise en évidence du transport non-diffusif par spectroscopie thermique pompe-sonde femtoseconde. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0665 . tel-01941724

**HAL Id: tel-01941724**

**<https://theses.hal.science/tel-01941724>**

Submitted on 2 Dec 2018

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

PAR **QUENTIN D'ACREMONT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

---

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE LIBRAIRIES D'ALLIAGES  
TERNAIRES EN COUCHES MINCES ET MISE EN ÉVIDENCE DU  
TRANSPORT NON-DIFFUSIF PAR SPECTROSCOPIE THERMIQUE  
POMPE-SONDE FEMTOSECONDE**

---

Soutenue le 22 septembre 2017

Après avis de :

<b>M. Karl JOULAIN</b>	Professeur - Université de Poitiers	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Olivier BOURGEOIS</b>	Directeur de Recherche CNRS - Institut Néel	<b>Rapporteur</b>

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M. Jean-Christophe BATSALE</b>	Professeur - Arts&Métiers ParisTech	<b>Président</b>
<b>M. Gilles PERNOT</b>	Maître de Conférences - Université de Nancy	<b>Examineur</b>
<b>M. Antoine COURJAUD</b>	Amplitude Systèmes	<b>Examineur</b>
<b>M. Stefan DILHAIRE</b>	Professeur - Université de Bordeaux	<b>Directeur de thèse</b>





# Remerciements

Nombreuses ont été les personnes qui ont contribué à rendre ces trois années de thèse enrichissantes, aussi bien scientifiquement qu’humainement, je tiens ainsi à les remercier chaleureusement :

Tout d’abord, un immense merci à Stefan Dilhaire, pour m’avoir donné l’opportunité de réaliser cette thèse au sein de son équipe au LOMA et pour m’avoir guidé et conseillé au gré de nos accords et de nos désaccords, et ce tout au long des ces années jusqu’au rendu final. Son instinct, son expérience et ses conseils ont été des atouts majeurs et indissociables de la qualité des travaux décrits dans ce manuscrit.

Un autre immense merci à Antoine Courjaud, qui m’a accueilli au sein de son équipe chez Amplitude Systèmes, et qui m’a permis ainsi de m’immerger dans le monde de la technologie laser femtoseconde, d’apprendre et de comprendre les tenants et les aboutissants de ces mystérieuses boîtes qui génèrent de la lumière cohérente. Il a également été d’un grand soutien et de bon conseil tout au long de ces trois années et a ainsi largement contribué à la réussite de cette thèse.

Jean-Michel Rampnoux, maître de l’expérimentation pompe-sonde femtoseconde, qui m’a aidé, conseillé et surtout secouru lors des nombreux déboires inhérents à la complexité expérimentale de la thermoréfectance. L’électronique et la programmation n’ayant également peu de secrets pour lui, ces compétences ont été d’une aide inestimable au cours de ces travaux.

Gilles Pernot, en premier lieu pour m’avoir transmis ses idées et sa vision novatrice des transferts thermiques aux courtes échelles et m’avoir initié aux secrets de la thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde. Il mérite également un immense merci pour avoir supporté la cohabitation dans le même bureau, pour sa bonne humeur, sa gentillesse, son soutien et ses conseils, qui ont tous été de précieux atouts au cours de ces trois années.

Olga Lozan, pour sa gentillesse incroyable, son aide, ses conseils, les nombreuses discussions politiques et sociales, les débats d’opinion, le partage de nos expériences à l’étranger, et les découvertes musicales échangées.

Wilfrid Claeys, Stéphane Grauby, Martin Berthel, Arthur Losquin, Aymen Ben Amor, ainsi que tous les stagiaires de l'équipe, pour leur présence, leur bonne humeur, leurs conseils et toutes les petites choses et petits gestes qui ont contribué à rendre encore plus sympathiques ces années de thèse.

L'ancienne direction du laboratoire, en particulier Jean-Pierre Delville et Sophie pour l'aide, les conseils, et les nombreuses et chouettes discussions qui ont égayé les trop nombreuses cigarettes pendant ces trop courtes années.

L'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire, pour leurs aide et conseils respectifs ainsi que pour tous les bons moments passés autour du baby-foot, d'un café ou pendant les évènements du laboratoire.

Les nombreux doctorants du laboratoire, sans qui l'ambiance et la bonne humeur ne serait pas au rendez-vous.

Un merci également à Philippe Tamarat qui, contre toute attente et lorsque peu d'espoir restait, m'a permis d'intégrer le Master 2 de physique fondamentale à Bordeaux, sans lequel je n'aurais pu rencontrer les personnes citées ci-dessus et réaliser cette thèse.

Les nombreuses équipes associatives créées, rencontrées et accompagnées à Bordeaux (SPI-Doc, AquiDoc, SPIE & OSA Bordeaux Student Chapter) qui contribuent quotidiennement à l'accompagnement et à l'amélioration de la vie des doctorants de l'université. Gardez la foi et continuez dans cette voie !

Tous les amis, les anciens comme les nouveaux, de Bordeaux comme d'ailleurs, qui sont là dans les bons comme les mauvais moments, qui me supportent, pour certains au quotidien, et qui surtout transforment les moments passés en leur compagnie en une ribambelle de souvenirs inoubliables. Restez comme vous êtes, vous êtes géniaux !

Et enfin ma famille, plus particulièrement deux parents géniaux et trois soeurs incroyables, qui sont depuis toujours une source de grand bonheur et qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui. Bisous et reconnaissance !

## Résumé

Durant ces travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude des transferts thermiques aux nano-échelles dans les couches minces par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la mesure haute-cadence de la conductivité thermique d'alliages de Fe-Si-Ge et Ti-Ni-Sn, dans le but d'optimiser leur processus de fabrication et de créer une base de données des propriétés thermiques de ces matériaux. Afin de pouvoir mesurer une grande quantité d'échantillons en un temps réduit, un système de mesure haute cadence entièrement automatisé a été développé et utilisé avec succès. Dans un second temps, ces travaux ont porté sur l'étude du transport thermique dans trois matériaux (Ge, GaAs InGaAs) par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde. Une nouvelle méthode de mesure de la réponse spectrale des nanomatériaux sur une gamme de fréquences allant de quelques centaines de kHz jusqu'au THz a été développée. Les mesures à l'aide de cette méthode ont permis de confirmer la présence d'un régime de transport qualifié de quasi-balistique dans certains matériaux, et une méthode d'extraction de propriétés thermiques à partir de la réponse spectrale mesurée, et prenant en compte ces effets quasi-balistiques, a été développée. L'ensemble des résultats obtenus par ces nouvelles méthodes confirment les travaux précédents décrits dans la littérature. Enfin, la mesure de la réponse spectrale d'un nano-matériau à haute fréquence est en grande partie limitée par la gigue des cavités lasers utilisées par l'expérience. Ainsi, la dernière étape a été de développer un système de mesure de cette gigue et de synchronisation de cavités laser qui pourra permettre de repousser la limite des fréquences mesurables par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde.

**Mots-clés :** Nanothermique, phonons, pompe-sonde femtoseconde, couches minces, transport non-diffusif, dynamique de Lévy, alliages ternaires, gigue temporelle, cross-corrélateur optique équilibré

## Abstract

In this work, we studied ultrafast thermal transport at nanoscale in thin films by femtosecond pump-probe thermal spectroscopy. We first developed a high-throughput heterodyne thermorefectance setup that allows the extraction of thermal properties of a large number of sample in a minimum time, aiming at creating a database of these properties for a large number of thin film ternary alloys with thermoelectric potential. In the second part of this work, we focused on the study of thermal transport in three materials : Ge, GaAs and InGaAs. A high-resolution phonon spectroscopy setup, along with a spectral reconstruction method allowed us to measure the response of these materials up to several tens of GHz in Fourier domain, which highlighted the presence of non-diffusive thermal transport in InGaAs. Non-diffusive theory, based on Lévy dynamics, allowed us to model this superdiffusion phenomenon and to extract coherent, frequency-independent thermal properties of these materials. Also, high frequency (>GHz) measurements of these spectral responses have shown interesting effects related to the ultrafast thermalisation in transducer-like very thin films. Finally, high-frequency thermal spectroscopy is inherently limited by the intrinsic timing jitter of laser cavities. Thus, the last part of this work was dedicated to developing a timing jitter measurement and active laser synchronisation system in order to increase the signal-to-noise ratio and access higher frequencies in pump-probe thermal spectroscopy experiments.

**Keywords :** Nanothermics, phonons, femtosecond pump-probe, thin films, non-diffusive transport, Lévy dynamics, ternary alloys, timing jitter, balanced optical cross-correlator





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>2</b>
<b>Résumé - Abstract</b>	<b>4</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>10</b>
<b>1 La thermoreflectance pompe-sonde femtoseconde</b>	<b>14</b>
1.1 Historique et état de l'art . . . . .	14
1.2 Principe de la thermoreflectance pompe-sonde . . . . .	16
1.3 Description physique d'un échantillon : modèle des quadripôles thermiques . . . . .	18
1.3.1 Cas particuliers et conditions aux limites . . . . .	20
1.3.1.1 Flux en entrée - Excitation laser . . . . .	20
1.3.1.2 Transducteur . . . . .	20
1.3.1.3 Substrat . . . . .	21
1.3.1.4 Résistances thermiques d'interface . . . . .	21
1.4 Principe de l'échantillonnage optique d'une expérience pompe-sonde . . . . .	21
1.4.1 Echantillonnage optique synchrone . . . . .	22
1.4.2 Echantillonnage optique asynchrone . . . . .	24
1.5 Exemples expérimentaux d'identification de propriétés thermiques . . . . .	27
1.5.1 Dispositif expérimental . . . . .	27
1.5.2 Conductivité thermique du GaAs . . . . .	28
1.5.2.1 Description de l'échantillon . . . . .	28
1.5.2.2 Résultats expérimentaux . . . . .	29
1.5.3 Conductivité thermique de l'InGaAs . . . . .	30
1.5.3.1 Description de l'échantillon . . . . .	30
1.5.3.2 Résultats expérimentaux . . . . .	31
1.5.4 Conductivité thermique du SiO <sub>2</sub> . . . . .	32
1.5.4.1 Description de l'échantillon . . . . .	32
1.5.4.2 Résultats expérimentaux . . . . .	33
1.5.5 Conclusion . . . . .	34
1.6 Conclusion . . . . .	35
<b>2 Identification de propriétés thermiques par thermoréfectance haute cadence</b>	<b>36</b>
2.1 Introduction . . . . .	36

2.2	Banc de mesure par thermoréfectance pompe-sonde haute cadence . . . . .	37
2.2.1	Introduction et description du banc expérimental . . . . .	37
2.2.2	Minimisation des erreurs par automatisation du processus expérimental . . . . .	39
2.3	Etude de l'influence des paramètres de déposition sur les propriétés thermiques et structurales de couches minces de germanium . . . . .	41
2.3.1	Etude des propriétés structurales . . . . .	42
2.3.2	Etude des propriétés thermiques . . . . .	45
2.3.3	Conclusions . . . . .	47
2.4	Mesures haute cadence de propriétés thermiques d'alliages ternaires Fe-Si-Ge . . . . .	47
2.4.1	Description des processus de fabrication et des librairies . . . . .	47
2.4.2	Résultats . . . . .	50
2.5	Mesures haute cadence de propriétés thermiques d'alliages ternaires Ti-Ni-Sn . . . . .	53
2.6	Conclusion . . . . .	55
<b>3</b>	<b>Spectroscopie thermique haute-résolution - Superdiffusion dans les alliages</b>	<b>56</b>
3.1	Introduction . . . . .	56
3.2	Superdiffusion et dynamique de Lévy . . . . .	58
3.2.1	Origine et description de la superdiffusion . . . . .	58
3.2.2	Température de surface et implémentation de la distribution de Lévy pondérée . . . . .	62
3.3	Représentation fréquentielle des signaux de thermoréfectance . . . . .	64
3.3.1	Excitation laser . . . . .	64
3.3.2	Réponse de l'échantillon à l'excitation laser . . . . .	65
3.3.3	Train sonde et signal optique détecté . . . . .	67
3.3.4	Expression du signal détecté . . . . .	68
3.3.4.1	Configuration homodyne avec modulation . . . . .	68
3.3.4.2	Configuration hétérodyne avec modulation . . . . .	68
3.3.5	Reconstruction de la réponse spectrale . . . . .	72
3.3.6	Effet de la démodulation d'amplitude par une détection synchrone . . . . .	75
3.3.6.1	Démodulation d'amplitude par une DS analogique . . . . .	75
3.3.6.2	Démodulation d'amplitude par une DS numérique . . . . .	77
3.3.7	Conclusion . . . . .	82
3.4	Observation et étude expérimentale de la superdiffusion . . . . .	83
3.4.1	Mesure de la conductivité thermique par un modèle diffusif . . . . .	83
3.4.2	Protocole expérimental . . . . .	84
3.4.3	Résultats expérimentaux . . . . .	85
3.5	Ouverture : effets thermiques transitoires ultra-rapides dans le transducteur . . . . .	88
3.6	Conclusion . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Synchronisation de cavités laser par cross-corrélateur optique différentiel pour la spectroscopie thermique large bande haute-résolution</b>	<b>94</b>
4.1	Introduction . . . . .	94

4.2	Gigue et bande passante d'un système excité par un train d'impulsions laser . . .	97
4.3	Description du banc expérimental . . . . .	99
4.4	Résultats . . . . .	102
4.4.1	Mesure de la gigue temporelle . . . . .	102
4.4.2	Mesure de la dérive temporelle . . . . .	104
4.5	Conclusion . . . . .	105
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>108</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>112</b>



# Introduction générale

Durant le XX<sup>ème</sup> siècle, la recherche scientifique et les avancées technologiques résultantes ont connu un essor considérable, et ce dans de nombreux domaines. La médecine, avec la découverte des rayons X par Röntgen, les transports, de l'automobile à l'exploration spatiale, l'information et la communication, avec les inventions successives de la radio, de la télévision, de l'ordinateur, de la téléphonie mobile et d'internet, l'énergie, avec le développement du nucléaire et des énergies renouvelables, sont tous des exemples de progrès scientifiques et techniques majeurs qui ont révolutionné le dernier siècle. Le XXI<sup>ème</sup> siècle, bien que peu avancé, a également sa part de découvertes, avec la première mise en évidence des ondes gravitationnelles<sup>1</sup>, l'observation du boson de Higgs<sup>2</sup>, ou encore la synthèse du graphène et la découverte de ses propriétés exceptionnelles<sup>3</sup>. Cependant, l'augmentation massive de la consommation énergétique de ces dernières décennies fait de l'amélioration de l'efficacité de sa production et de sa transformation un enjeu primordial et une priorité de premier plan.

De façon concomitante, la réduction de la taille des systèmes physiques jusqu'à des échelles de l'ordre du nanomètre ainsi que la fabrication de matériaux à faible dimensionalité, accompagnés par le développement de méthodes résolue en temps à la femtoseconde a permis d'observer de nouveaux phénomènes physiques présents à ces échelles, et par conséquent à une meilleure compréhension du monde nanométrique. Les systèmes thermoélectriques font partie des technologies qui ont grandement bénéficié de ces progrès, bien qu'ils présentent des rendements bien inférieurs à ceux des systèmes thermodynamiques classiques. L'effet thermoélectrique, découvert sous ses deux formes par Thomas Johann Seebeck et Jean-Charles Peltier au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, décrit l'apparition d'une différence de température à la jonction entre deux matériaux soumis à une différence de potentiel, ou inversement.

L'efficacité thermoélectrique est par conséquent d'autant plus grande que la conductivité électrique est grande, et que la conductivité thermique est faible. Néanmoins, à l'état naturel, il existe presque toujours une corrélation entre ces deux propriétés qui sont intrinsèquement liées. La nanostructuration de matériaux, sous forme de dopage ou de super-réseau par exemple, offre potentiellement la possibilité de décorrélérer ces propriétés, avec pour objectif de minimiser la conductivité thermique tout en augmentant son homonyme électrique, ce qui passe nécessairement par la compréhension des phénomènes intervenant dans le transport d'énergie. Pour aller sonder lesdits phénomènes, il convient d'avoir une excitation qui soit spatialement et temporellement limitée, de l'ordre de grandeur des phénomènes à observer. La thermoréfectance pompe-sonde, basée sur l'utilisation de lasers ultracourts permettant la mesure de la température de surface d'une couche mince est une des méthodes qui de par son principe, est intrinsèque-

ment adaptées à l'étude des phénomènes thermiques ultrarapides. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse qui ont porté sur l'étude du transport et des propriétés thermiques dans des couches minces.

Un premier chapitre sera consacré à la description de la thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde et de ses applications. Après un bref état de l'art des méthodes de mesure de propriétés thermiques de couches minces, nous détaillerons le principe de la méthode de mesure ainsi que la modélisation des transferts thermiques dans une succession de couches minces. Nous décrirons ensuite l'échantillonnage optique de la réponse thermique d'un matériau engendré par l'utilisation de trains d'impulsions laser, et ses conséquences sur les signaux temporels et spectraux enregistrés. Pour conclure cette partie, nous analyserons trois cas expérimentaux de mesure de propriétés thermiques de couches minces et montrerons ainsi l'intérêt de cette méthode pour l'exploration du transport thermique aux petites échelles.

Le second chapitre traitera de la mesure de conductivité thermique de banques d'alliages ternaires. Présentant une efficacité de conversion prometteuse, les alliages Fe-Si-Ge et Ti-Ni-Sn sont pourtant aujourd'hui assez peu étudiés, et le transport thermique au sein d'eux encore méconnu. Les nombreuses compositions et phases possibles des alliages ternaires impliquant un nombre de mesures nécessaires pour une étude exhaustive immense, nous avons développé un banc de mesures thermiques haute-cadence permettant la systématisation de l'étude des propriétés thermiques de nombreux échantillons. Dans un premier temps, nous décrirons ce banc et ses performances, avant de décrire les processus de fabrication et l'étude structurale des alliages ternaires. Dans un second temps, nous présenterons les mesures de conductivité thermique et conclurons sur les résultats et sur l'utilisation d'un banc de mesure automatisé pour l'exploration des propriétés thermiques d'alliages.

Le troisième chapitre est destiné à l'étude du transport thermique dans trois semi-conducteurs différents, et plus précisément la mise en évidence d'un régime de transport quasi-balistique, récemment décrit dans la littérature. L'échantillonnage optique hétérodyne, couplé à une méthode novatrice de reconstruction spectrale a permis la mise en place d'un banc de spectroscopie thermique haute résolution et large bande. La modélisation du régime de transition décrit ci-avant, et son application à nos mesures, nous a permis d'une part de mesurer les propriétés thermiques de ces trois matériaux en évitant certains biais expérimentaux comme la dépendance fréquentielle de ces propriétés observée auparavant. Enfin, la possibilité d'atteindre de hautes fréquences avec notre méthode a permis de mettre en évidence la thermalisation ultra-rapide dans les couches minces métalliques, et ouvre la voie à l'étude des phénomènes contribuant à cette dernière, comme les effets électroniques ou le transfert d'énergie électron-phonon.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'amélioration des cavités lasers utilisées en thermoréfectance. En effet, la spectroscopie thermique large bande est en partie limitée par la gigue temporelle intrinsèque aux oscillateurs asservis en phase, et celle-ci doit être mesurée, maîtrisée et réduite pour augmenter le rapport signal sur bruit de nos mesures et ainsi atteindre des fréquences plus élevées. Ainsi, nous commencerons par décrire mathématiquement l'impact de la gigue temporelle sur la bande passante d'un système excité par un train d'impulsions laser. Ensuite, nous décrirons un système de mesure de gigue et de synchronisation d'impulsions,

basé sur un cross-corrélateur optique différentiel et développé au cours de ces travaux. Outre la possibilité de quantifier la gigue temporelle et d'identifier les phénomènes y contribuant, il permet également de délivrer un signal d'erreur similaire à celui d'un comparateur de phase électronique, élément crucial d'une synchronisation active d'oscillateur laser, et ceci avec une sensibilité bien supérieure à celle d'un asservissement électronique traditionnel.





# Chapitre 1

## La thermoreflectance pompe-sonde femtoseconde

Ce chapitre est destiné à introduire la technique expérimentale dénommée thermoréfectance "pompe-sonde" femtoseconde, qui est une méthode de mesure résolue en temps de phénomènes transitoires ultra-rapides basée sur l'utilisation d'une excitation à l'aide d'impulsions laser femtoseconde.

Après un bref état de l'art des méthodes de mesure de propriétés thermiques et une description générale de la méthode, de son histoire et des principes sous-jacents, nous décrirons mathématiquement les signaux détectés et le modèle théorique utilisé pour extraire les propriétés thermiques souhaitées.

Pour finir, nous détaillerons trois exemples de mesure de conductivité thermique sur des échantillons de GaAs, d'InGaAs et de SiO<sub>2</sub>, et ce pour illustrer les possibilités et performances de cette méthode.

### 1.1 Historique et état de l'art

La thermoréfectance pompe-sonde est aujourd'hui connue pour être une méthode non-destructive de caractérisation des propriétés thermiques de matériaux minces (quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres)<sup>4,5</sup>. D'autres méthodes de mesure existent, les plus connues étant la méthode  $3\omega$ , la SThM (pour Scanning Thermal Microscopy) et la méthode Flash.

Cette dernière, développée en 1961 par Parker et al.<sup>6</sup>, permet de mesurer la diffusivité thermique, et sous certaines conditions, la conductivité et la capacité thermiques. Elle consiste à envoyer, d'un côté de l'échantillon un flash thermique intense provenant d'une source optique ou électrique, et à mesurer l'augmentation transitoire de la température de l'autre côté, permettant de remonter à un temps caractéristique de diffusion. Cette méthode présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en place et à modéliser, mais ne permet pas l'étude de matériaux non-homogènes, poreux ou d'une épaisseur inférieure à quelques centaines de micromètres.

Bien qu'existante depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle<sup>7</sup>, la méthode  $3\omega$  a été récemment popularisée<sup>8,9</sup> en présentant les premières applications de la méthode à la mesure de la conductivité

thermique d'un solide amorphe puis d'un diélectrique. Dans cette méthode, un filament métallique déposé sur l'échantillon est chauffé par un courant alternatif à la pulsation  $\omega$  qui chauffe la surface par effet Joule. Le champ de température résultant génère des variations de la résistance électrique du filament à une fréquence  $2\omega$ . La tension aux bornes du filament est mesurée, et contient donc, d'après la loi d'Ohm, des composantes à  $\omega$  et  $3\omega$ . L'analyse fréquentielle de l'amplitude et de la phase des oscillations à  $3\omega$  permet ensuite de remonter à la conductivité thermique de l'échantillon. Contrairement à la méthode flash, la plupart des matériaux peuvent être identifiés par  $3\omega$  avec une grande précision, bien que celle-ci soit diminuée pour des semi-conducteurs qui nécessitent une isolation électrique qui introduit une résistance thermique. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas de découpler la conductivité des résistances thermiques d'interface. Enfin, elle présente également l'inconvénient de devoir avoir accès à la surface de l'échantillon, ce qui rend sa mise en oeuvre difficile dans des conditions extrêmes.

La SThM, inventée en 1968 par Williams et Wickramasinghe<sup>10</sup> est basée sur la microscopie à force atomique (AFM). Elle utilise donc une sonde à pointe nanométrique qui, en plus de réaliser une image topographique vient chauffer la surface d'un échantillon. L'augmentation de la température de surface entraîne celle de la pointe et donc une variation de sa résistance électrique dans le cas d'une pointe résistive métallique, ou bien l'apparition d'une tension dans le cas d'un thermocouple. Dans les deux cas, le signal enregistré est l'image des échanges thermiques locaux entre la pointe et la surface, et peut par conséquent être relié à la conductivité thermique du matériau étudié. De par la technologie utilisée, la SThM offre une résolution spatiale nanométrique, bien supérieure aux autres méthodes de mesure de propriétés thermiques.

La fabrication des premiers lasers à impulsions ultracourtes (femtoseconde à picoseconde) a donné lieu à la première réalisation d'une expérience pompe-sonde, qui est décrite par Paddock and Eesley en 1986<sup>11,12</sup>. Depuis, cette technique expérimentale a été utilisée pour mesurer des conductivités thermiques<sup>13</sup>, des capacités calorifiques<sup>13</sup> et des résistances thermiques d'interface<sup>14</sup>. La réduction importante de la durée des impulsions laser a également permis d'étudier de nombreux phénomènes ultra-rapides sub-picoseconde<sup>15</sup> tels que les distributions électroniques hors-équilibre<sup>16</sup>, les relaxations électron-électron<sup>17</sup> et électron-phonon<sup>17,18</sup> ou encore la dynamique de recombinaison de paires électron-trou<sup>19,20</sup>.

Plus récemment, la génération et la détection de phonons cohérents dans des structures périodiques, comme les super-réseaux, ont été largement étudiées<sup>21,22,23</sup>. De même, les oscillations acoustiques dans des membranes cristallines sont également à l'étude<sup>24,25</sup>.

Enfin, les récentes avancées en matière de génération d'ondes électromagnétiques cohérentes ont permis la réalisation de mesures avec des excitations en dehors du domaine visible-IR des lasers femtoseconde standards. En particulier, les premières mesures avec une sonde dans le domaine des rayons X a été décrite<sup>26</sup>. L'utilisation d'amplificateurs à la place des traditionnels oscillateurs, auparavant impossible pour cause de synchronisation difficile, a été récemment mise en place<sup>27</sup>.

La thermoréfectance pompe-sonde présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes décrites ci-avant : Elle permet de séparer les effets thermiques d'interface de la conductivité thermique. Elle présente également une résolution spatiale élevée, certes inférieure

à celle de la SThM, mais néanmoins de l'ordre du micromètre. Enfin, ne nécessitant pas un accès direct à la surface de l'échantillon, elle permet des expériences dans des conditions inhabituelles. Par ailleurs, elle permet aussi, moyennant des longueurs d'onde adaptées, de réaliser des expériences d'acoustique picoseconde, permettant la mesure de vitesses acoustiques et d'épaisseurs<sup>28</sup> dans des films minces. Il faut toutefois noter qu'un banc de mesure de ce type présente l'inconvénient d'être coûteux et complexe à réaliser.

## 1.2 Principe de la thermoreflectance pompe-sonde

Une expérience pompe-sonde utilise deux impulsions laser ultracourtes (inférieures à la picoseconde), l'une de forte intensité appelée "pompe" et l'autre de plus faible intensité nommée "sonde". L'impulsion pompe réalise l'excitation du matériau testé. En effet, l'absorption de cette impulsion à la surface de l'échantillon engendre l'apparition de phénomènes transitoires thermiques et acoustiques modifiant entre autres ses propriétés optiques. Le choix de la longueur d'onde d'excitation est donc vital pour permettre une absorption maximale et une profondeur de pénétration minimale, de l'ordre de quelques nanomètres dans nos expériences. Le principe de cette expérience est illustré en figure 1.1.

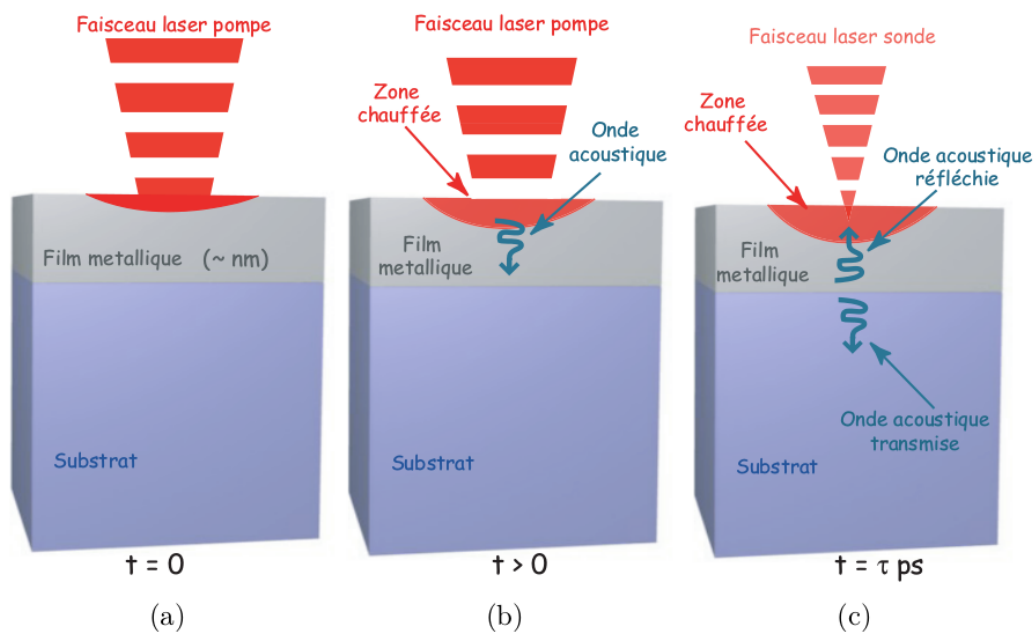


FIGURE 1.1 – Principe de la thermoreflectance pompe-sonde<sup>29</sup>.

Dans un premier temps, l'impulsion pompe est absorbée en surface du film métallique nanométrique. Cette couche mince, appelée transducteur, est destinée à maximiser l'absorption du laser incident. En étant absorbée, l'impulsion pompe excite la bande de conduction du matériau, puis ces électrons se thermalisent par des interactions électron-électron en quelques dizaines à centaines de femtosecondes. L'énergie est ensuite cédée au réseau cristallin par couplage électron-phonon en quelques picosecondes, engendrant ainsi un flux thermique et donc des contraintes dans le réseau cristallin qui se propagent. Ce sont ces phénomènes transitoires

thermiques et acoustiques qui sont donc mesurables et caractérisables à l'aide d'une expérience pompe-sonde femtoseconde. Après excitation, l'impulsion sonde sert à mesurer la variation temporelle d'une grandeur optique de l'échantillon, qui est généralement liée à la réflectivité ou la transmittivité de l'échantillon. La résolution temporelle de l'expérience est obtenue en introduisant un délai variable entre la pompe et la sonde permettant de mesurer une réponse jusqu'à plusieurs dizaines de nanosecondes après l'excitation. Les échelles temporelle et spatiale de l'excitation laser permettent donc d'observer des phénomènes transitoires ultra-rapides et en fait par conséquent un outil de choix pour l'étude des couches, ou empilement de couches, minces.

Ces interactions, couplages et transferts sont visibles en figure 1.2. Le pic de coïncidence est appelé ainsi car l'on considère que c'est l'instant où les impulsions pompe et sonde sont en coïncidence temporelle, donc atteignent la surface du matériau au même instant. La brusque variation de la réflectivité, image directe de la soudaine augmentation de la température de surface, correspond au transfert de l'énergie des électrons vers le bain de phonons. L'énergie étant ensuite transférée vers l'intérieur du matériau, la température en surface diminue avec le temps. On observe également de multiples échos acoustiques. L'impact laser crée en effet des contraintes acoustiques se propageant à l'intérieur du matériau.

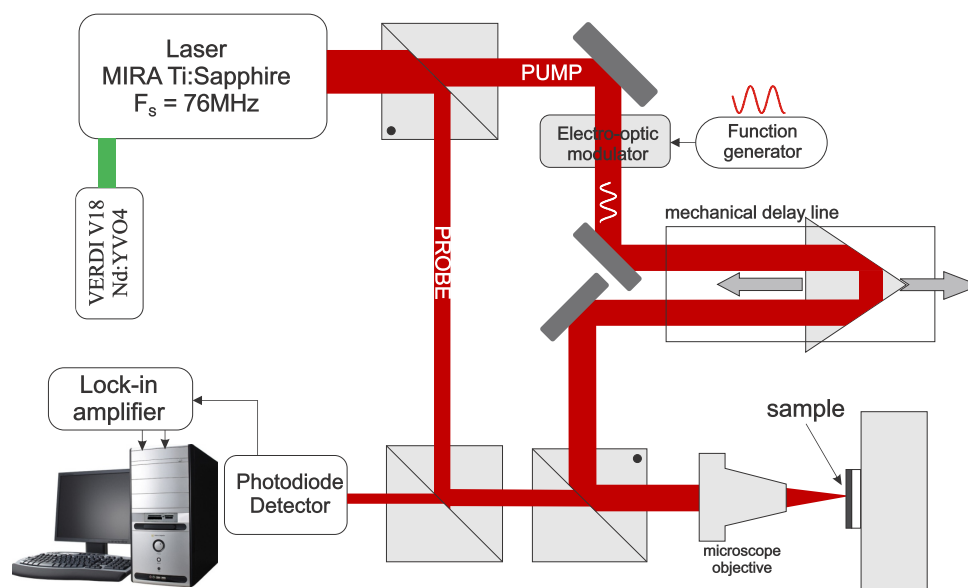


FIGURE 1.2 – Schéma d'un banc de mesure de thermoréflexance pompe-sonde femtoseconde<sup>30</sup>.

Les expériences réalisées et décrites dans ce manuscrit ont été obtenues en détectant l'intensité sonde réfléchi par la surface du matériau : la propriété mesurée est la partie réelle du coefficient de réflectivité de l'échantillon, et on parle alors d'une mesure de thermoréflexance. Il existe également des montages enregistrant l'intensité de la sonde en transmission. La propriété mesurée est alors l'absorption du matériau, soit la partie imaginaire de son indice optique.

L'intensité réfléchi mesurée peut-être très simplement décrite par :

$$I_{mesurée}(\tau, \lambda) = I_s \left( 1 + \frac{\Delta R(\tau, \lambda)}{R_0(\lambda)} \right) \quad (1.1)$$

où  $I_s$  est l'intensité du faisceau sonde incident,  $R_0$  est la réflectivité de l'échantillon non-perturbé,  $\Delta R$  est la variation de réflectivité induite par l'impulsion pompe,  $\tau$  le retard pompe-sonde, et  $\lambda$  la longueur d'onde de la sonde.

On décompose généralement la variation de l'indice optique complexe d'un matériau entre ses différentes contributions :

$$\Delta\tilde{n}(\tau, \lambda) = \frac{\partial\tilde{n}}{\partial\eta}(\lambda)\Delta\eta(\tau, \lambda) + \frac{\partial\tilde{n}}{\partial T}(\lambda)\Delta T(\tau, \lambda) \quad (1.2)$$

ou  $\tilde{n}$  désigne l'indice optique complexe du matériau, et  $\eta$  et  $T$  désignent respectivement la contrainte et la température en surface du matériau. En fonction du choix de la longueur d'onde de la sonde, les variations d'indice liées à la contrainte acoustique et à la température varient, ainsi que leur rapport. Ainsi, pour une longueur d'onde spécifique dépendant du matériau testé, on peut donc éliminer en grande partie la contribution acoustique, et ainsi simplifier la description de l'expérience :

$$\frac{\Delta R}{R_0}(\tau, \lambda) = \kappa(\lambda)\Delta T(\tau, \lambda) \quad (1.3)$$

$$\kappa(\lambda) = \frac{1}{R_0(\lambda)} \frac{\partial R}{\partial T}(\lambda) \quad (1.4)$$

Ainsi, connaissant la grandeur  $\kappa(\lambda)$  communément appelée coefficient de thermoréflexance, il est possible de remonter à la variation transitoire de la température de surface du matériau  $\Delta T$ . L'objectif étant de quantifier les propriétés (conductivité thermique, capacité calorifique, résistance d'interface dans le cas de matériaux multi-couches), la dernière est donc de relier cette variation de température de surface aux propriétés à identifier.

### 1.3 Description physique d'un échantillon : modèle des quadripôles thermiques

L'équation de chaleur, déduite de la loi de Fourier, permet de décrire simplement le transport thermique à l'intérieur d'un matériau. On suppose que l'excitation laser présente une symétrie de révolution autour de son axe de propagation, ce qui est une hypothèse valable en considérant des faisceaux gaussiens ou quasi-gaussiens. En supposant le matériau comme étant isotrope, la réponse thermique présente donc également une symétrie de révolution. Dans un système à plusieurs couches, on peut donc écrire l'équation de la chaleur dans chaque couche  $i$  ( $i=1,2,3,\dots$ ) sous la forme :

$$k_i \nabla T_i(r, z, t) = \rho_i C_i \frac{\partial T_i(r, z, t)}{\partial t} \quad (1.5)$$

$$k_i \left( \frac{\partial^2 T_i(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_i(r, z, t)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 T_i(r, z, t)}{\partial z^2} \right) = \rho_i C_i \frac{\partial T_i(r, z, t)}{\partial t}$$

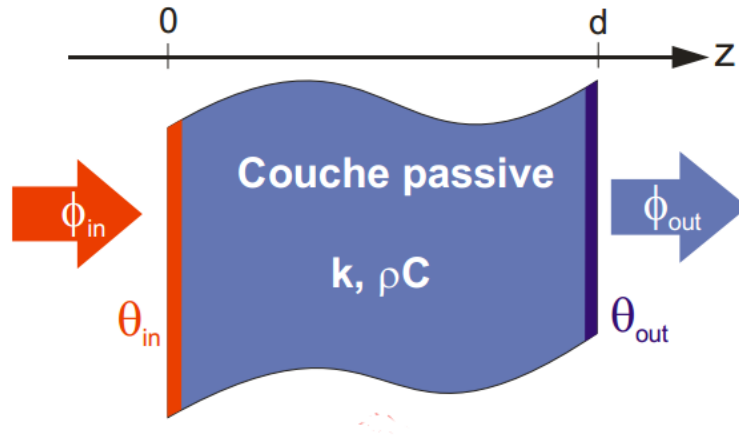


FIGURE 1.3 – Description schématique d'un échantillon pour le modèle des quadripôles thermiques<sup>30</sup>.

où  $T_i$ ,  $k_i$ ,  $\rho_i$  et  $C_i$  désignent respectivement la température, la conductivité thermique, la masse volumique et la capacité calorifique de la couche  $i$ . En appliquant consécutivement une transformée de Laplace sur la variable  $t$  et de Hankel sur la variable  $r$ , l'équation 1.5 s'écrit dans le domaine de Laplace-Hankel sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \theta_i(\alpha, z, p)}{\partial z^2} \left( \alpha^2 + \frac{\rho_i C_i}{k_i} \right) \theta_i(\alpha, z, p) = 0 \quad (1.6)$$

où  $\alpha$  est la variable de Hankel et  $p$  la variable de Laplace. Les solutions de cette équation différentielle, maintenant linéarisée par les transformées, sont de la forme :

$$\theta_i(\alpha, z, p) = W_i^1 \cosh(q_i z) + W_i^2 \sinh(q_i z) \quad (1.7)$$

où  $W_i^1$  et  $W_i^2$  sont des constantes d'intégration, et  $q_i$  tel que :

$$q_i^2 = \alpha^2 + \frac{\rho_i C_i}{k_i} p \quad (1.8)$$

On peut en déduire ainsi, à l'aide de la loi de Fourier, l'expression du flux de chaleur  $\phi$  dans l'espace de Laplace-Hankel :

$$\phi_i(\alpha, z, p) = -k_i q_i W_i^1 \sinh(q_i z) - k_i q_i W_i^2 \cosh(q_i z) \quad (1.9)$$

En adoptant un formalisme matriciel, on peut simplifier le couple d'équations (1.7,1.9) sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \theta_{i,in} \\ \phi_{i,in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_i & C_i \\ B_i & D_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{i,out} \\ \phi_{i,out} \end{bmatrix} = M_i \begin{bmatrix} \theta_{i,out} \\ \phi_{i,out} \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

D'une manière générale, en notant  $d_i$  l'épaisseur de la couche  $i$ , on a :

$$A_i = D_i = \cosh(q_i d_i) \quad (1.11)$$

$$B_i = \frac{1}{q_i k_i} \sinh(q_i d_i) \quad (1.12)$$

$$C_i = q_i k_i \sinh(q_i d_i) \quad (1.13)$$

Il est ainsi aisé de formuler l'intégralité du problème sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \theta_{surface} \\ \phi_{surface} \end{bmatrix} = \prod_{i=0}^n M_i \times \begin{bmatrix} \theta_{sortie} \\ \phi_{sortie} \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

Ceci est un système de deux équations, permettant donc d'identifier deux inconnues. Les matrices  $M_i$  contiennent les propriétés thermiques de l'échantillon que l'on cherche ainsi à mesurer. Ainsi, il est nécessaire de connaître les grandeurs  $\phi_{surface}$ ,  $\theta_{surface}$ ,  $\phi_{sortie}$  et  $\theta_{sortie}$ . Les conditions aux limites et la connaissance du flux thermique et de la température imposés à la surface de l'échantillon par l'impulsion laser pompe permettent donc de résoudre ce système matriciel et d'identifier deux propriétés thermiques inconnues qui apparaissent dans les matrices de transfert  $M_i$ . Le prochain paragraphe détaille ces conditions aux limites.

### 1.3.1 Cas particuliers et conditions aux limites

#### 1.3.1.1 Flux en entrée - Excitation laser

L'excitation laser, soit le terme  $\phi_{surface}$ , est modélisée par le produit d'une gaussienne représentant l'étendue spatiale de l'impulsion par un dirac temporel qui traduit sa faible durée devant les échelles de temps de l'expérience. Le flux en surface s'écrit alors :

$$\phi_{surface} = (1 - R_{tr}) Q e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \delta(t) \quad (1.15)$$

ou  $Q$  est la densité de puissance par impulsion ( $W.m^{-2}$ ),  $R_{tr}$  le coefficient de réflexion optique à la longueur d'onde du laser d'excitation et  $r_0^2$  la largeur du spot laser sur la surface. Les conditions aux limites imposées sont par conséquent :

$$\left. \frac{\partial \theta_{surface}(r, z, t)}{\partial r} \right|_{z=0} = 0 \text{ en } r = 0 \text{ et en } r = R \quad (1.16)$$

$$-k \frac{\partial \theta_{surface}(r, z, t)}{\partial r} = (1 - R_{tr}) Q e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \delta(t) \text{ en } z = 0 \quad (1.17)$$

#### 1.3.1.2 Transducteur

Comme décrit précédemment, le transducteur est une fine couche métallique inférieure à 100nm, déposée en surface de l'échantillon et destinée à maximiser l'absorption de l'impulsion laser pompe. Dans notre cas, l'aluminium fait office de transducteur car pour une longueur

d'onde d'environ 800nm, son coefficient de thermoreflectance est parmi les plus élevés<sup>31</sup>. La pénétration optique à l'intérieur de celui-ci est d'environ 10nm. Le temps caractéristique de diffusion pour une épaisseur  $d$  d'aluminium de diffusivité  $D_{Al}$  est donné par l'équation de diffusion :

$$t_D = \frac{d^2}{D_{Aluminium}} \approx 1ps \quad (1.18)$$

Étant donné ce temps caractéristique de l'ordre de la résolution temporelle de l'expérience, nous choisissons de négliger les effets transitoires à l'intérieur de cette épaisseur et considérons ainsi qu'elle est thermalisée instantanément lors de l'impact du laser pompe. La matrice de transfert pour cette couche s'écrit alors :

$$M_t = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ k_t d_t q_t^2 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

### 1.3.1.3 Substrat

Le substrat, matériau massif sur lequel sont déposés les couches minces d'intérêt, est généralement très épais ( $> 100\mu m$ ) et peut donc être considéré comme un milieu thermiquement opaque, et donc semi-infini. Ceci impose donc un flux thermique nul en sortie du substrat, et on en déduit ainsi la conduction suivante sur le flux et la température à l'entrée du substrat :

$$\frac{\theta_{in,sub}}{\phi_{in,sub}} = k_{sub} q_{sub} \quad (1.20)$$

### 1.3.1.4 Résistances thermiques d'interface

Pour finir, il est nécessaire de définir les matrices de transfert caractérisant les résistances thermiques d'interface. En effet, une discontinuité importante des propriétés physiques apparaît à la jonction entre deux couches, comme par exemple le désaccord engendré par la différence de taille et de type de maille entre deux matériaux différents. Par ailleurs, les processus de déposition de couches minces ne sont jamais totalement maîtrisés et l'état de cristallisation comme la qualité du dépôt crée inmanquablement une résistance thermique d'interface, qui s'exprime simplement sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \theta_{i,in} \\ \phi_{i,in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & Z_i \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{i,out} \\ \phi_{i,out} \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

## 1.4 Principe de l'échantillonnage optique d'une expérience pompe-sonde

La durée des signaux transitoires observés à l'aide d'un montage pompe-sonde est généralement de quelques nanosecondes, avec une résolution de l'ordre de la picoseconde. Il n'existe encore actuellement pas d'électronique de détection capable de suivre un signal transitoire ultra-



rapide ce qui impose obligatoirement l'échantillonnage optique de la réponse d'un matériau afin de pouvoir l'enregistrer. Les premiers montages pompe-sonde ont été créés à l'aide d'un seul train d'impulsions provenant d'une unique cavité laser, qui est séparé en deux chemins dont l'un présente un système mécanique de ligne à retard. Aujourd'hui, l'échantillonnage peut être réalisé à l'aide de deux cavités synchronisées avec deux taux de répétition légèrement différents. On réalise ainsi un effet stroboscopique qui permet d'"étaler" la réponse transitoire sur une plage de temps qui est l'inverse de la différence de fréquence entre les deux oscillateurs.

### 1.4.1 Echantillonnage optique synchrone

Historiquement, les impulsions pompe et sonde proviennent d'un même oscillateur, empruntent deux chemins différents et dont l'un comporte une ligne à retard optique. Ceci permet de donner une image de la température au travers de la réflectivité de la surface à différents instants en déplaçant la ligne à retard. Les deux trains d'impulsions pompe et sonde ayant la même fréquence de répétition, cette méthode de mesure est généralement appelée thermoréflexance pompe-sonde homodyne ou synchrone. La figure 1.4 présente un schéma d'un montage classique de ce type.

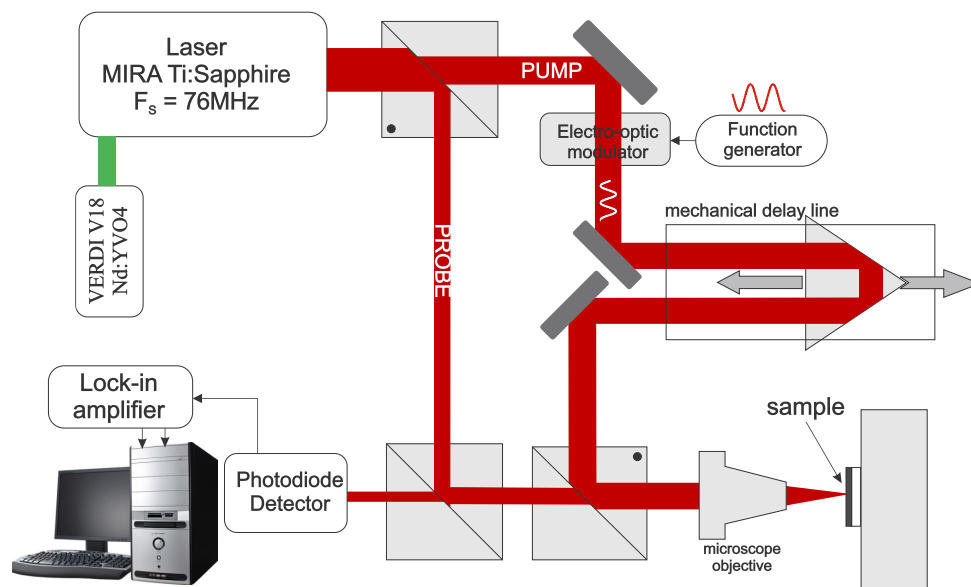


FIGURE 1.4 – Schéma d'un banc de mesure de thermoréflexance pompe-sonde femtoseconde en configuration homodyne.<sup>30</sup>

Dans ce cas de figure, le retard entre pompe et sonde  $\tau$  ne dépend donc pas du temps :

$$\tau(t) = \tau \quad (1.22)$$

Les variations de réflectivité enregistrées par un montage de ce type sont extrêmement faibles, et le rapport  $\frac{\Delta R}{R_0}$  est la plupart du temps de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$ . Les nombreux bruits, comme les fluctuations d'intensité et de pointé du laser, les vibrations mécaniques résiduelles ou encore les parasites électromagnétiques dans la chaîne de détection sont bien souvent

du même ordre de grandeur, voire supérieurs. Pour pallier ce problème, le train d'impulsions pompe est souvent modulé optiquement, puis le signal acquis est démodulé par une détection synchrone qui récupère la composante du signal autour de la fréquence  $f_m$  de modulation. La figure 1.5 illustre l'évolution temporelle des signaux enregistrés avec un échantillonnage optique synchrone. La courbe noire représente l'évolution au cours du temps la température de surface lorsque l'échantillon est soumis au train d'impulsions pompe modulé en intensité et représenté ici en rouge. L'intensité de la sonde mesurée avant démodulation est représentée pour deux retards pompe-sonde fixes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  respectivement en rose et en vert. Ces sinusoïdes enregistrées sont ensuite démodulées afin de récupérer l'intensité et la phase la réflectivité, image de la température.

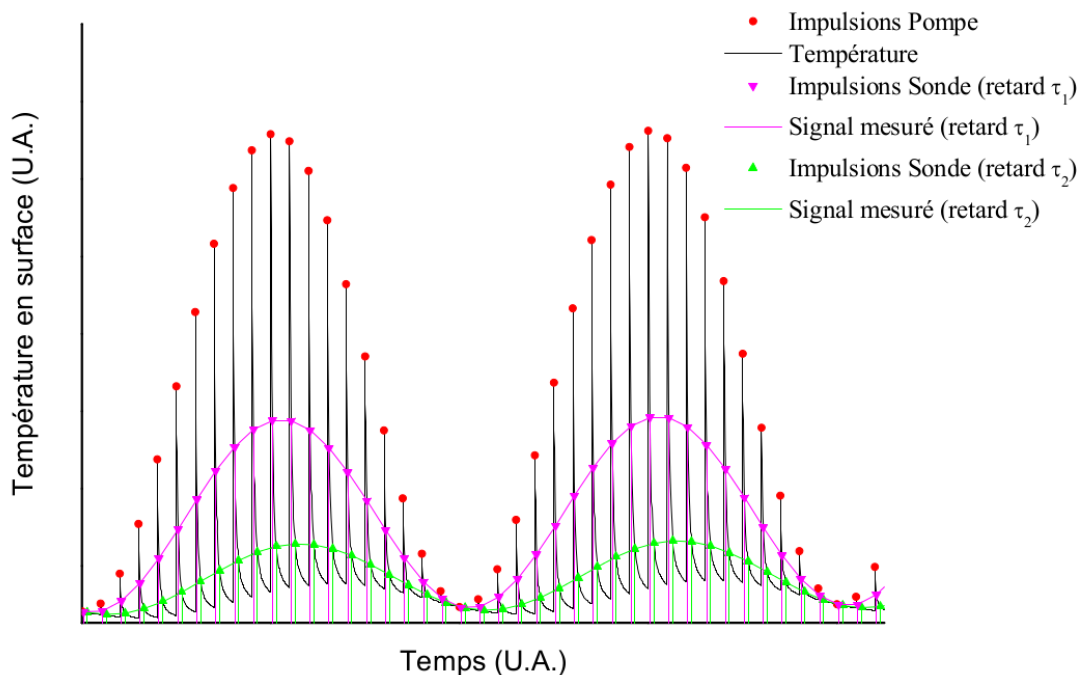


FIGURE 1.5 – Illustration de l'échantillonnage optique synchrone dans le domaine temporel<sup>30</sup>.

La mise en place d'une configuration homodyne ne nécessitant qu'une unique cavité laser, elle relativement simple à mettre en place. En revanche, il existe plusieurs défauts inhérents à l'utilisation d'éléments mécaniques pour réaliser le retard pompe-sonde. En effet, des problèmes de défocalisation et de variation de pointé et de taille de faisceau sur la surface de l'échantillon ont souvent été observés, principalement à cause d'un défaut d'alignement de la ligne à retard. Ceci est accru par l'importante plage temporelle nécessaire à l'observation des signaux thermiques transitoires (quelques ns) qui entraîne par conséquent le besoin d'une ligne à retard de grande amplitude, jusqu'à plusieurs mètres. Par exemple, pour un retard variant d'une picoseconde à 10 nanosecondes, une ligne à retard doit pouvoir parcourir de  $300\mu m$  à  $3m$ . L'autre inconvénient provient de la vitesse de la platine de retard. Outre les vibrations mécaniques engendrées par celle-ci, l'intégralité chaîne d'acquisition est conditionnée par la vitesse de la platine, souvent faible.

### 1.4.2 Echantillonnage optique asynchrone

Une avancée significative dans le domaine des mesures pompe-sonde a été l'introduction et le développement de la technique de l'échantillonnage optique asynchrone, qui utilise deux cavités laser dont les fréquences de répétition sont différentes. Un échantillonnage optique asynchrone ou hétérodyne est réalisé en utilisant deux oscillateurs synchronisés dont les fréquences de répétition diffèrent d'une quantité  $\Delta F$ . Contrairement à l'échantillonnage synchrone, le retard entre pompe et sonde dépend donc maintenant du temps :

$$\tau(t) = a \times t = 2\pi\Delta F \times t \quad (1.23)$$

Cet échantillonnage a été pour la première fois décrit par Elzinga et al. en 1987<sup>32</sup>. L'application de ce dernier à la métrologie thermique ultra-rapide a été par la suite développée, en particulier par Dilhaire et al.<sup>33</sup> ainsi que Bartels et al.<sup>34</sup>. Le schéma d'un montage pompe-sonde en configuration asynchrone est présenté en figure 1.6.

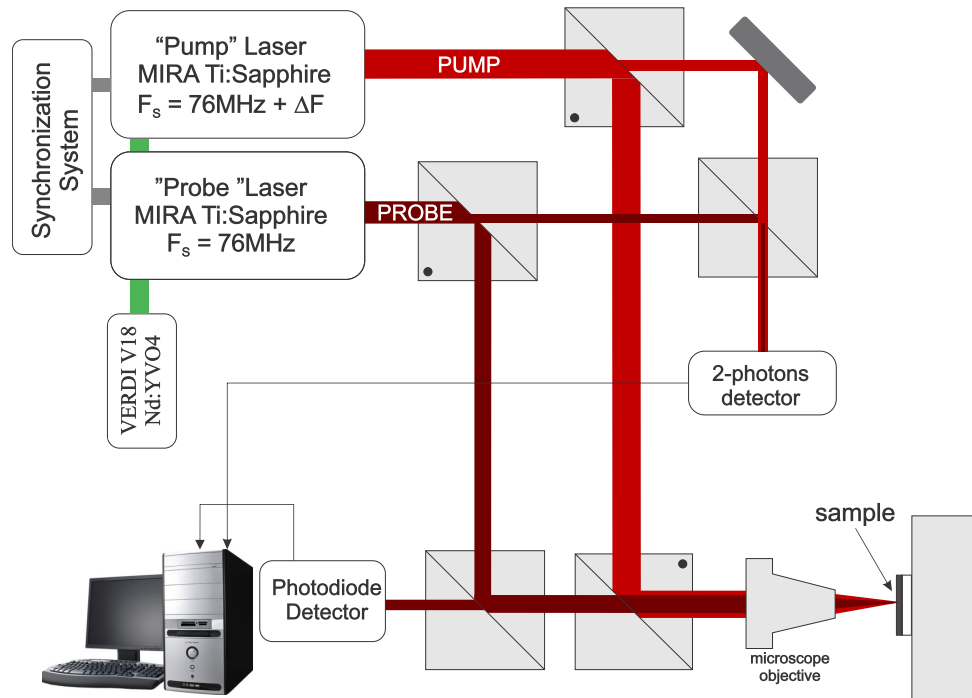


FIGURE 1.6 – Schéma d'un banc de mesure pompe-sonde femtoseconde en configuration hétérodyne

La différence de fréquence  $\Delta F = F_{sonde} - F_{pompe}$  joue le rôle de la ligne à retard mécanique, éliminant toute partie mécanique en mouvement et par conséquent permettant de s'affranchir des problèmes décrits dans la partie précédente. De plus, la plage temporelle accessible n'est plus limitée par la longueur de la ligne à retard mais par la période de l'oscillateur pompe  $T_p = 1/F_p$ , de l'ordre de la dizaine de nanosecondes pour les oscillateurs typiquement utilisés dans cette méthode. Enfin, la vitesse d'acquisition est souvent bien supérieure puisque le temps nécessaire pour parcourir  $T_p$  est maintenant l'inverse de la différence de fréquence  $\Delta F$  au lieu d'être limité par la vitesse de déplacement de la platine de translation mécanique. Moyennant

une chaîne d'acquisition suffisamment rapide, il est possible de gagner plusieurs ordres de grandeur pour obtenir un même rapport signal sur bruit.

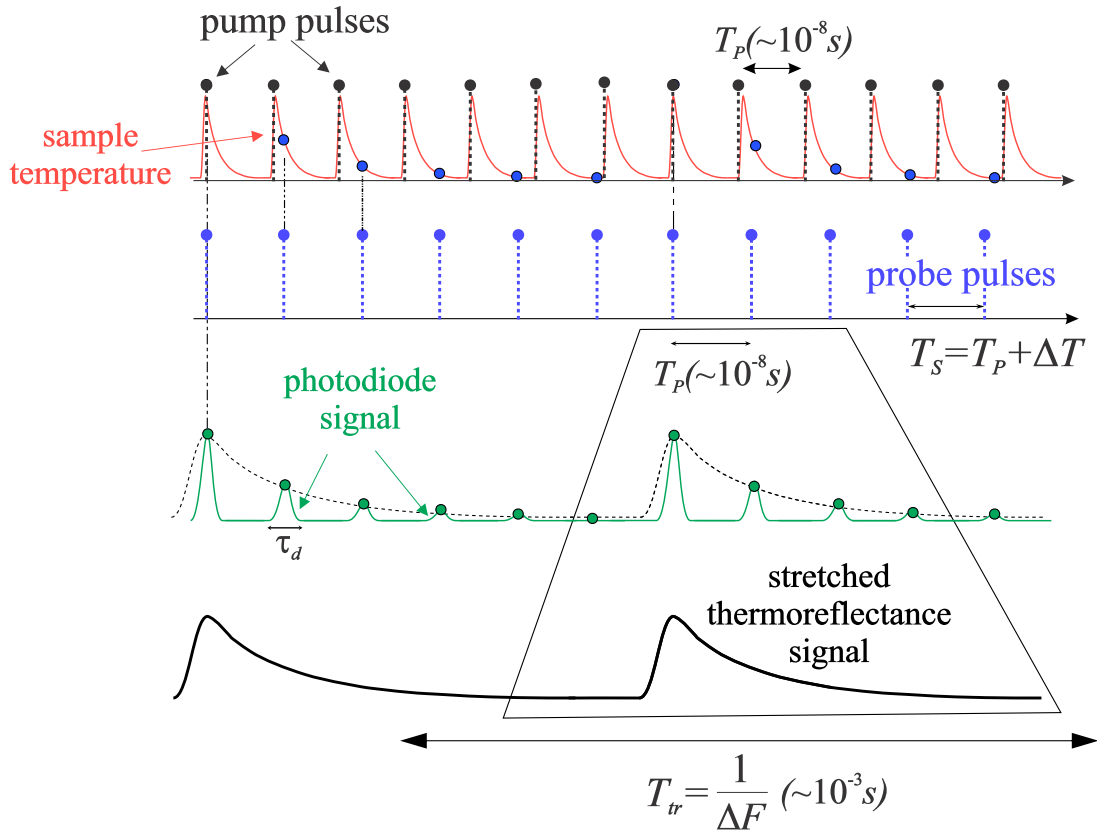


FIGURE 1.7 – Illustration de l'échantillonnage optique asynchrone

L'effet «stroboscopique» créé par cette différence de fréquence est représenté dans le domaine temporel en figure 1.7. En considérant deux impulsions pompe et sonde arrivant simultanément sur l'échantillon, la  $n^{\text{ème}}$  impulsion suivante sera décalée de la quantité :

$$n\Delta T = n(T_s - T_p) = n \left( \frac{1}{F_s} - \frac{1}{F_p} \right) \quad (1.24)$$

Ceci a pour conséquence un "étirement" temporel du signal représentant la température de surface, qui dure réellement  $T_p \approx 10ns$  mais qui est maintenant observé sur la durée  $T_{acq} = 1/\Delta F \approx 1ms$ . En présence d'une modulation sinusoïdale de la pompe, l'effet de l'échantillonnage asynchrone, présenté en figure 1.8, est identique. La seule différence est la nécessité de démoduler le signal obtenu pour récupérer la composante à la fréquence de modulation  $f_m$ .

La configuration hétérodyne ou asynchrone présente donc de nombreux avantages non-négligeables, le plus important étant la minimisation des erreurs de mesure grâce à l'absence de parties mécaniques mobiles. Il est bien entendu difficile d'effectuer une comparaison précise des deux montages, le rapport signal sur bruit étant dépendant de nombreux paramètres comme le bruit électronique intrinsèque à la chaîne de détection et d'acquisition ou encore la stabilité en puissance et en pointé des oscillateurs. Le tableau 1.1 récapitule donc les valeurs "classiques" pour les paramètres communs aux deux configurations, synchrone et asynchrone. Afin de rendre

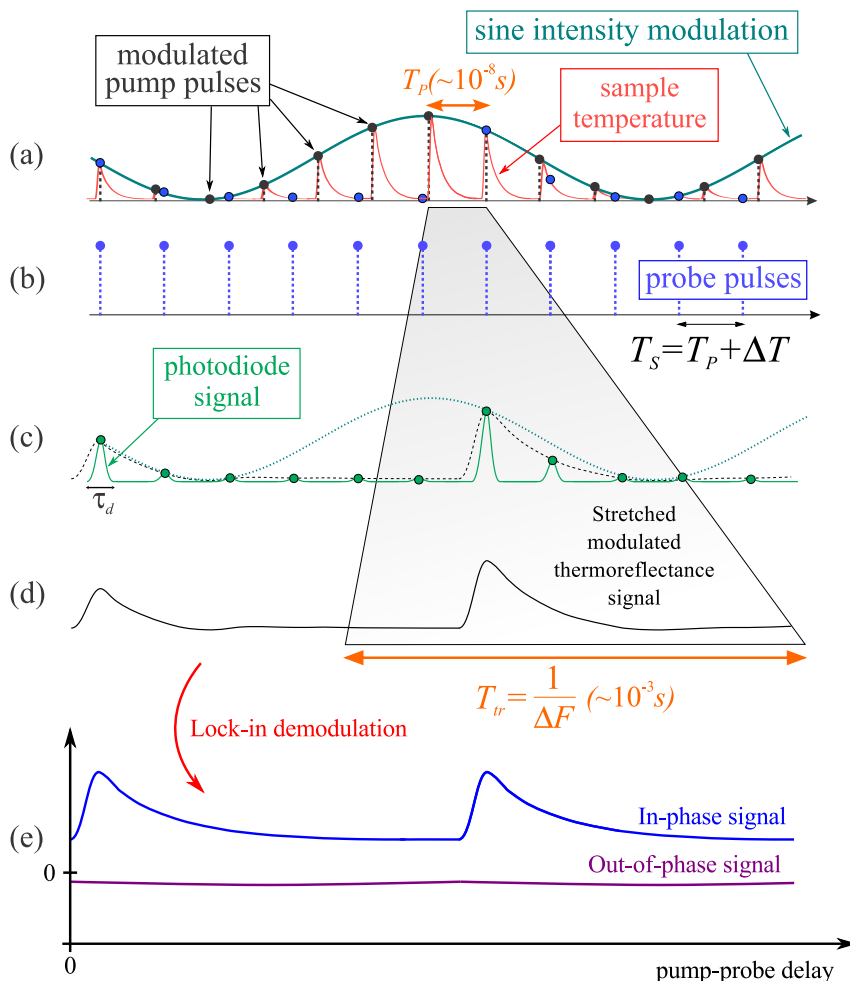


FIGURE 1.8 – Illustration de l'échantillonnage optique asynchrone avec un train d'impulsion pompe modulé

la comparaison pertinente, les plages temporelles accessibles pour les deux configurations ont été normalisées à la même valeur de  $13.123\text{ ns}$ , qui est celle du montage utilisé durant les travaux présentés dans ce manuscrit.

Comme présenté, le gain sur la durée d'acquisition en configuration asynchrone est généralement substantiel. Pour des performances identiques, un montage synchrone nécessiterait une platine de translation se déplaçant à plusieurs  $\text{m.s}^{-1}$ , ce qui est technologiquement difficile à réaliser et qui introduirait inévitablement des vibrations importantes.

Enfin, le signal mesuré étant "étiré" temporellement par l'échantillonnage, il sera donc spectralement "comprimé".

Cet effet a une conséquence importante : le spectre de la réponse impulsionnelle d'un échantillon, s'étendant sur plusieurs dizaines de GHz, peut donc être comprimé et acquis sur une plage fréquentielle de quelques kHz de largeur. Un des objectifs de ces travaux portant sur la mesure et la caractérisation de la réponse spectrale impulsionnelle d'échantillons, la prochaine partie a pour but de décrire mathématiquement cet effet spectral de l'échantillonnage afin de décrire et d'interpréter précisément les signaux de thermoreflectance dans le domaine fréquentiel.

TABLE 1.1 – Tableau comparatif des principaux paramètres relatifs à un montage pompe-sonde classique, pour les configurations synchrone et asynchrone<sup>35</sup>

Paramètre	Configuration synchrone	Configuration asynchrone
Longueur d'onde	Visible - IR	Deux oscillateurs 780nm / 810nm
Fréquence de répétition	76.2MHz	76.2MHz 76.200001MHz
Plage temporelle	13.123ns	13.123ns
Longueur de ligne à retard	3.94m	Aucune
Temps pour une acquisition unique	$\approx 80s$ ( $500mm.s^{-1}$ )	$1/\Delta F : 1s$
Fréquence d'acquisition	$\approx 0.125Hz$	1Hz
Vitesse équivalente de déplacement de la platine	$0.5m.s^{-1}$	$4m.s^{-1}$

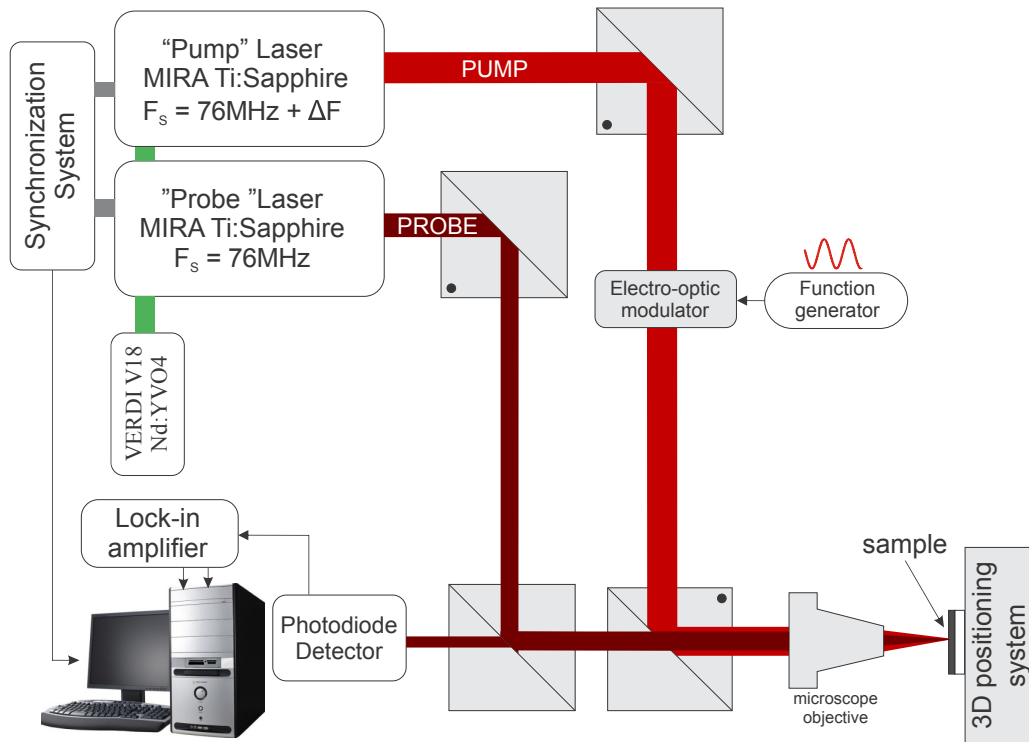
## 1.5 Exemples expérimentaux d'identification de propriétés thermiques

Pour finir ce chapitre, nous allons d'abord décrire le dispositif expérimental de thermoréflectance pompe-sonde mis en place au sein du laboratoire. Dans un second temps nous développerons trois mesures effectuées avec ce dispositif pour illustrer les possibilités et les performances de cette méthode.

### 1.5.1 Dispositif expérimental

Le banc de mesure utilisé pour l'ensemble des mesures de ce manuscrit est présenté en figure 1.9. Les cavités laser sont deux oscillateurs  $Ti:Sa$  pompés par un laser  $Nd:YVO_4$  continu à 532nm fournissant 18W. Les oscillateurs ont une fréquence de répétition autour de  $F_p=76,2MHz$  et génèrent des impulsions d'une durée de 150fs. Le signal enregistré est donc périodique, de période  $T_p = \frac{1}{F_p} = 13.123ns$ . Les longueurs d'onde de la pompe et de la sonde sont respectivement de 780nm et 810nm. La différence de fréquence entre les deux cavités laser est de  $\Delta F = 1Hz$ , donnant donc une acquisition unique en une seconde.

Le faisceau pompe est modulé sinusoïdalement en amplitude par un modulateur électro-optique, piloté par un générateur de fonction fournissant une référence de fréquence de 9,76MHz. Les faisceaux pompe et sonde sont recombinaés et focalisés sur l'échantillon testé par un objectif de microscope plan ayant un grossissement de 5X. Ils ont une taille respective à la surface de l'échantillon de  $9,5\mu m$  et  $7,0\mu m$ . Le signal réfléchi est détecté par une photodiode Silicium non-amplifiée ayant une bande passante de l'ordre du GHz, bien supérieure à la fréquence des signaux d'intérêt.

FIGURE 1.9 – Schéma du banc expérimental de TDTR.<sup>30</sup>

## 1.5.2 Conductivité thermique du GaAs

### 1.5.2.1 Description de l'échantillon

Le premier échantillon testé est une couche de GaAs de 10000nm d'épaisseur, déposée sur un substrat de Saphir, et sur laquelle a été déposée une couche mince d'aluminium de 89nm ayant le rôle de transducteur, comme décrit dans la partie précédente.

<b>Al</b>	$k = 180 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ $C_p = 2,45 \text{ MJ.m}^{-3}\text{.K}^{-1}$ $e = 89\text{nm}$
Résistance thermique d'interface	$R = ?$
<b>GaAs</b>	$k = ?$ $C_p = 1,75 \text{ MJ.m}^{-3}\text{.K}^{-1}$ $e = 10000\text{nm}$
Résistance thermique d'interface	$R = 5 \text{ nK.m}^2\text{.W}^{-1}$
<b>Saphir</b>	$k = 45 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ $C_p = 1,65 \text{ MJ.m}^{-3}\text{.K}^{-1}$ semi-infini

FIGURE 1.10 – Description schématique de l'échantillon d'Al/GaAs/Saphir

La figure 1.10 présente une description schématique de cet échantillon, avec l'ensemble des propriétés nécessaires à sa modélisation, les valeurs provenant de la littérature (références). Les propriétés de l'aluminium (conductivité thermique, capacité calorifique volumique et épaisseur)

sont supposées être connues. De même, le substrat de Saphir est également supposé connu, et est modélisé par une couche semi-infinie. A l'interface entre deux couches de différentes natures, la discontinuité du champ de température est modélisée par une résistance d'interface. La conductivité thermique du GaAs est un des deux paramètres d'optimisation, qui est l'inconnue à identifier. L'autre paramètre est la résistance thermique  $R_{Al/GaAs}$  à l'interface entre le transducteur d'aluminium et la couche de GaAs. Ce paramètre est choisi car il est également inconnu et peut varier grandement, plus que la plupart des autres données supposées connues. En effet, la nature des matériaux ainsi que le mode de déposition et sa qualité sont susceptibles de faire varier cette résistance d'interface de façon importante. A l'inverse, les capacités calorifiques dépendent peu du mode de fabrication des couches, et les épaisseurs peuvent être mesurées précisément par de nombreux dispositifs (Thermoréfectance pompe-sonde, diffraction par rayons X, ellipsométrie, etc.). La résistance d'interface  $R_{GaAs/Saphir}$  est fixée à  $5nK.m^2.W^{-1}$ , une valeur moyenne de la littérature<sup>14</sup>. Le temps caractéristique de diffusion à l'intérieur de la couche de GaAs, pour une épaisseur  $d=10000\mu m$  et une diffusivité  $D_{GaAs}=3 \times 10^{-5}m^2.s^{-1}$ , est donné par :

$$\tau_{GaAs} = \frac{d^2}{D_{GaAs}} \approx 2,5s \quad (1.25)$$

Ainsi, la valeur de la résistance d'interface  $R_{GaAs/Saphir}$  n'est pas significative. En effet, cette couche est selon toute probabilité thermiquement opaque aux échelles de temps étudiées ici (dizaine de ns). Par conséquent, les propriétés du substrat sont également sans influence sur l'optimisation.

### 1.5.2.2 Résultats expérimentaux

Les parties réelle et imaginaire du signal en réflexion enregistré sur l'échantillon de GaAs sont présentées en figure 1.11.

L'optimisation numérique, en vue d'extraire la conductivité thermique et la résistance d'interface, est effectuée sur le rapport de la partie réelle sur la partie imaginaire du signal enregistré, appelé par la suite ratio. En effet, les deux parties du signal contiennent de l'information utile et le ratio est par conséquent très sensible aux propriétés thermiques à identifier<sup>36</sup>. En outre, les incertitudes engendrées par les artefacts inhérents à ce genre d'expérience (fluctuation de puissance et de pointé des lasers, vibrations mécaniques du banc de mesure et de l'échantillon, incertitudes sur les propriétés de l'échantillon, etc.) sont en partie éliminés par cette division<sup>37,38,39,40</sup>. On considère en général une incertitude d'environ 10% sur les conductivités thermiques identifiées par cette méthode.

La figure 1.12 montre les résultats de l'optimisation à deux paramètres effectuée sur cette mesure. La meilleure optimisation est obtenue pour une conductivité thermique  $\lambda_{GaAs}=43,9W.m^{-1}.K^{-1}$  et pour une résistance d'interface  $R_{Al/GaAs}=4,8nK.m^2.W^{-1}$ . Les valeurs trouvées pour la conductivité thermique dans la littérature varient généralement de 40 à  $60W.m^{-1}.K^{-1}$ <sup>41</sup>. La valeur mesurée ici est légèrement faible. Cela peut-être expliqué par les incertitudes décrites ci-avant, mais également par la cristallisation imparfaite du semi-conducteur. La valeur de la résis-



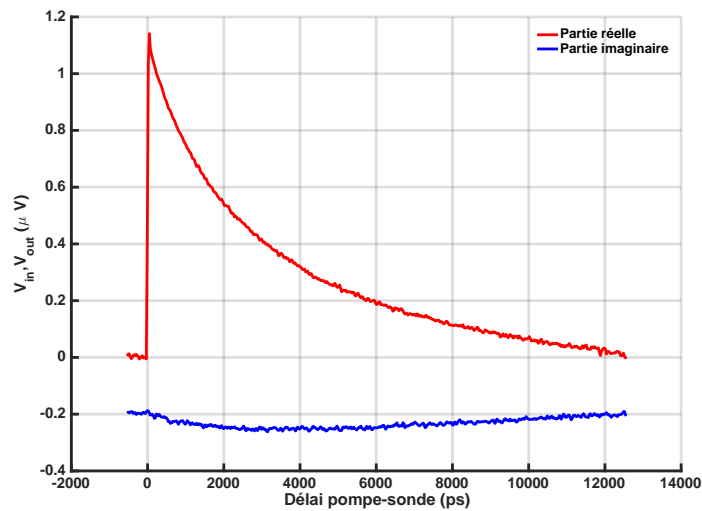


FIGURE 1.11 – En rouge : partie réelle du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/GaAs/Saphir pour une fréquence de modulation de 9,76MHz. En bleu : partie imaginaire du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/GaAs/Saphir pour une fréquence de modulation de 9,76MHz

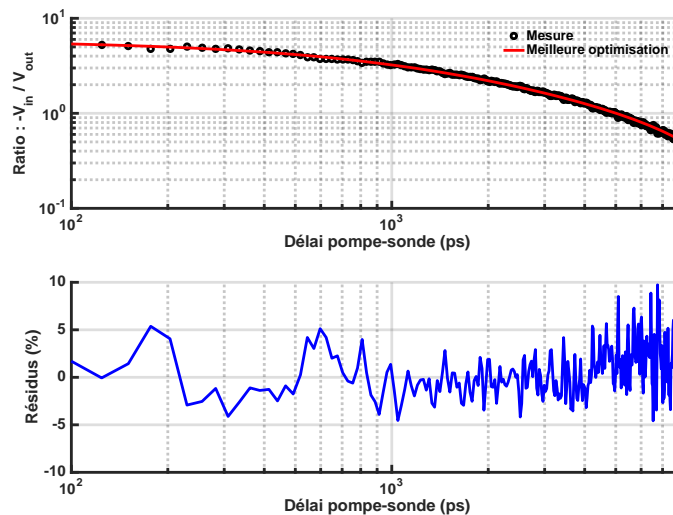


FIGURE 1.12 – a) En noir, rapport de la partie réelle sur la partie imaginaire du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/GaAs/Saphir pour une fréquence de modulation de 9,76MHz. En rouge, meilleure optimisation obtenue pour une conductivité thermique  $\lambda_{GaAs}=43,9W.m^{-1}.K^{-1}$  et une résistance thermique d'interface  $R_{Al/GaAs}=4,8nK.m^2.W^{-1}$ . b) Résidus de l'optimisation.

tance est quant à elle en accord avec les valeurs généralement mesurées pour des interfaces métal/semi-conducteur. Les résidus montrent un écart d'environ 5% entre mesure et théorie.

## 1.5.3 Conductivité thermique de l'InGaAs

### 1.5.3.1 Description de l'échantillon

Le second échantillon étudié est une couche d'InGaAs de 2000nm d'épaisseur, déposée sur un substrat d'InP, et sur laquelle un transducteur d'aluminium de 64nm a été déposé.

Comme pour l'échantillon précédent, la figure 1.13 présente une description schématique de

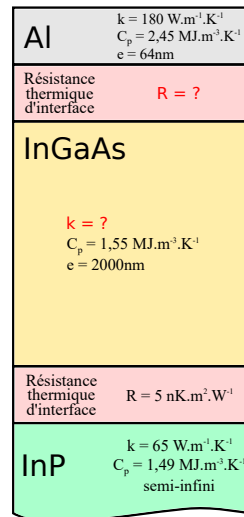


FIGURE 1.13 – Description schématique de l'échantillon d'Al/InGaAs/InP

cet échantillon et de ses propriétés, tirées de la littérature (référence). On suppose les propriétés du substrat d'InP connues. A l'instar du premier échantillon, les deux paramètres d'optimisation sont la conductivité thermique de l'InGaAs et la résistance thermique  $R_{Al/InGaAs}$  à l'interface entre le transducteur d'aluminium et la couche d'GaAs. Identiquement, la résistance d'interface  $R_{InGaAs/InP}$  est fixée à  $5 \text{ nK.m}^2\text{.W}^{-1}$ . Le temps caractéristique de diffusion à l'intérieur de la couche d'InGaAs, pour une épaisseur  $d=2000\mu\text{m}$  et une diffusivité  $D_{InGaAs}=1 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{.s}^{-1}$ , est donné par :

$$\tau_{InGaAs} = \frac{d^2}{D_{InGaAs}} \approx 0,4 \text{ s} \quad (1.26)$$

Ainsi, le substrat comme la résistance thermique à l'interface de celui-ci n'auront pas d'impact sur l'identification des propriétés souhaitées.

### 1.5.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 1.14 montre les parties réelle et imaginaire du signal en réflexion enregistré sur l'échantillon d'InGaAs.

La figure 1.15 montre les résultats de l'optimisation à deux paramètres effectuée sur cette mesure. La meilleure optimisation est obtenue pour une conductivité thermique  $\lambda_{InGaAs}=3,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  et pour une résistance d'interface  $R_{Al/InGaAs}=16,6 \text{ nK.m}^2\text{.W}^{-1}$ .

La conductivité thermique identifiée est également de moitié inférieure à la valeur théorique<sup>42</sup>, la différence étant encore une fois imputable aux incertitudes de la méthode, à la qualité de l'état cristallin, à la présence d'impuretés, mais également à un biais de modélisation qui sera décrit et étudié dans le troisième chapitre de ce manuscrit. La résistance thermique identifiée est deux fois plus élevée que pour l'échantillon de GaAs, ce qui témoigne d'une accroche probablement plus difficile entre l'aluminium et l'InGaAs. Les résidus montrent un écart d'environ 5% entre mesure et théorie.

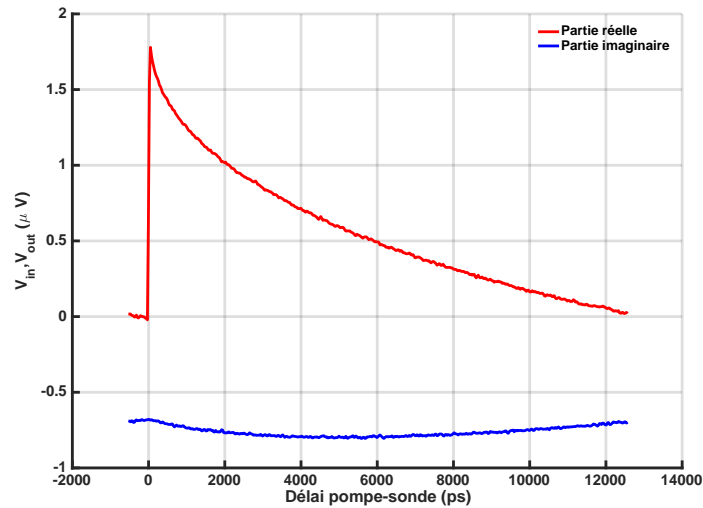


FIGURE 1.14 – En rouge : partie réelle du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/InGaAs/InP pour une fréquence de modulation de 9,76MHz. En bleu : partie imaginaire du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/InGaAs/InP pour une fréquence de modulation de 9,76MHz

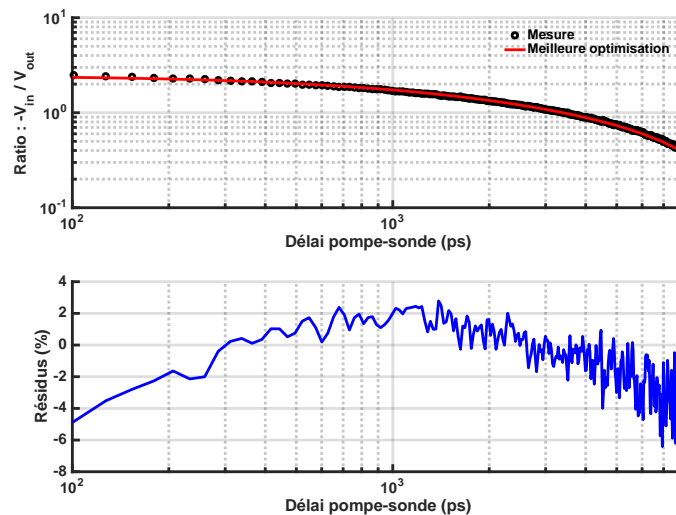


FIGURE 1.15 – a) En noir, rapport de la partie réelle sur la partie imaginaire du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/InGaAs/InP pour une fréquence de modulation de 9,76MHz. En rouge, meilleure optimisation obtenue pour une conductivité thermique  $\lambda_{InGaAs}=3,5W.m^{-1}.K^{-1}$  et une résistance thermique d'interface  $R_{Al/InGaAs}=16,6nK.m^2.W^{-1}$ . b) Résidus de l'optimisation.

## 1.5.4 Conductivité thermique du $SiO_2$

### 1.5.4.1 Description de l'échantillon

Le dernier échantillon testé est une couche de  $SiO_2$  de 188nm d'épaisseur, déposée sur un substrat de Silicium, et sur laquelle a été déposée successivement une couche mince de Germanium de 104nm puis un transducteur d'aluminium de 110nm.

La figure 1.16 présente une description schématique de cet échantillon, avec l'ensemble des propriétés nécessaires à sa modélisation, les valeurs provenant de la littérature. Comme pour les

<b>Al</b>	$k = 180 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $C_p = 2,45 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ $e = 110\text{nm}$
Résistance thermique d'interface	$R = ?$
<b>Ge</b>	$k = 60 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $C_p = 1,65 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ $e = 104\text{nm}$
Résistance thermique d'interface	$R = 5 \text{ nK.m}^2.\text{W}^{-1}$
<b>SiO<sub>2</sub></b>	$k = ?$ $C_p = 1,5 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ $e = 188\text{nm}$
Résistance thermique d'interface	$R = 5 \text{ nK.m}^2.\text{W}^{-1}$
<b>Si</b>	$k = 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $C_p = 1,63 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ semi-infini

FIGURE 1.16 – Description schématique de l'échantillon d'Al/GaAs/Saphir

autres échantillons, toutes les propriétés sont supposées connues, à l'exception de la conductivité thermique du SiO<sub>2</sub> et de la résistance thermique  $R_{Al/Ge}$  à l'interface entre le transducteur d'aluminium et la couche de Germanium. Les autres résistances d'interface sont prises égales  $5\text{nK.m}^2.\text{W}^{-1}$ .

La couche de SiO<sub>2</sub> étant en profondeur à l'intérieur de l'échantillon, il est nécessaire que le flux thermique atteigne cette couche dans la plage de temps mesurée par l'expérience, qui est de 13.123ns. Les temps caractéristiques de diffusion à l'intérieur des couches successives précédant celle de Germanium sont :

$$\tau_{Al} = \frac{d_{Al}^2}{D_{Al}} \approx 120\text{ps} \quad (1.27)$$

$$\tau_{Ge} = \frac{d_{Ge}^2}{D_{Ge}} \approx 300\text{ps} \quad (1.28)$$

Ainsi, en 13.123ns, la chaleur se propage à travers la couche de SiO<sub>2</sub>, et sa conductivité thermique est donc identifiable. A l'instar des échantillons précédents, la dernière résistance thermique d'interface et les propriétés du substrat n'ont pas d'impact sur l'identification car la couche de SiO<sub>2</sub> est thermiquement opaque, avec un temps caractéristique de diffusion  $\tau_{SiO_2} \approx 40\text{ns}$ .

#### 1.5.4.2 Résultats expérimentaux

Les parties réelle et imaginaire du signal en réflexion enregistré sur l'échantillon de SiO<sub>2</sub> sont présentées en figure 1.17.

La figure 1.18 montre les résultats de l'optimisation à deux paramètres effectuée sur cette mesure. La meilleure optimisation est obtenue pour une conductivité thermique  $\lambda_{SiO_2} = 1.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et pour une résistance d'interface  $R_{Al/Ge} = 7.1 \text{ nK.m}^2.\text{W}^{-1}$ .

La valeur identifiée de la conductivité thermique est en accord avec la théorie et les précédents résultats publiés sur les couches minces de SiO<sub>2</sub><sup>43,44</sup>, et ce par différentes méthodes

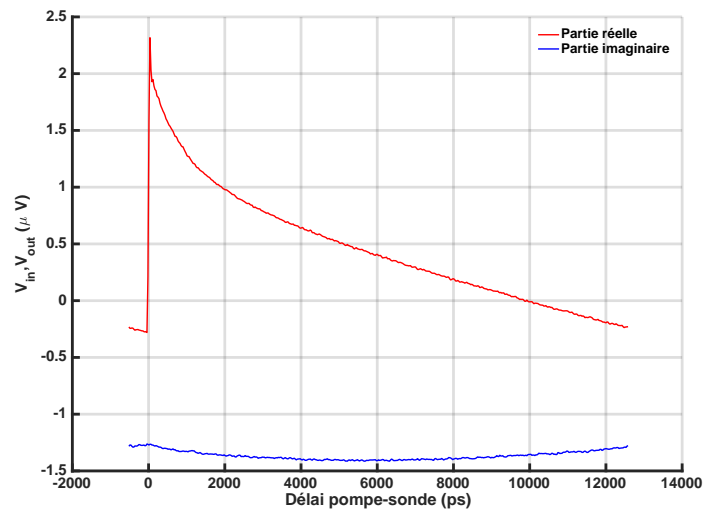


FIGURE 1.17 – En rouge : partie réelle du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/Ge/SiO<sub>2</sub>/Si pour une fréquence de modulation de 9,76MHz. En bleu : partie imaginaire du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/Ge/SiO<sub>2</sub>/Si pour une fréquence de modulation de 9,76MHz

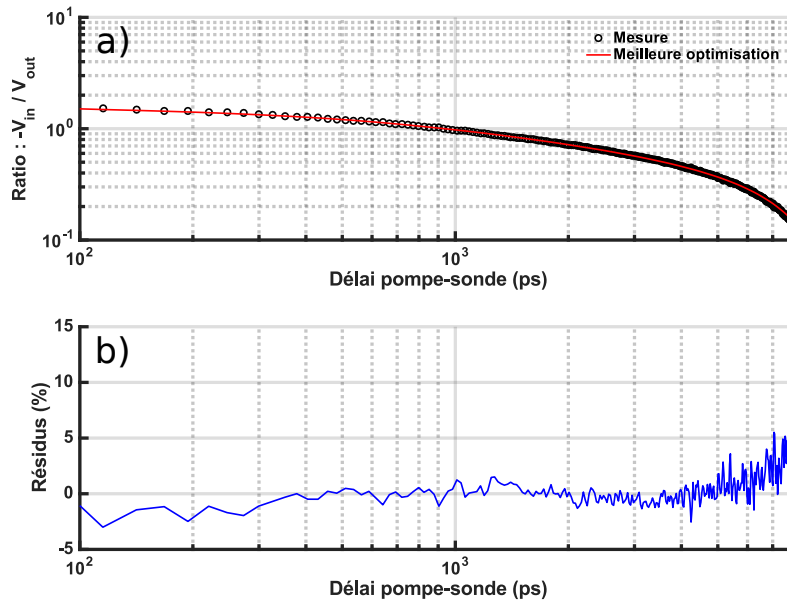


FIGURE 1.18 – a) En noir, rapport de la partie réelle sur la partie imaginaire du signal enregistré sur l'échantillon d'Al/Ge/SiO<sub>2</sub>/Si pour une fréquence de modulation de 9,76MHz. En rouge, meilleure optimisation obtenue pour une conductivité thermique  $\lambda_{SiO_2}=1.31W.m^{-1}.K^{-1}$  et une résistance thermique d'interface  $R_{Al/Ge}=7.1nK.m^2.W^{-1}$ . b) Résidus de l'optimisation.

de mesure. Elle est également légèrement inférieure à la valeur pour un matériau massif de  $1,38W.m^{-1}.K^{-1}$ , cette réduction étant imputable aux effets liés à la dimensionalité de l'échantillon. Les résidus montrent une erreur inférieure à 5%.

### 1.5.5 Conclusion

Ces trois exemples, sur trois échantillons de GaAs, d'InGaAs et de SiO<sub>2</sub> illustrent trois cas différents pour lesquels la thermorélectance pompe-sonde montre son potentiel. En premier, la

conductivité thermique d'une couche épaisse d'un matériau conducteur (GaAs) a été identifiée et est en accord avec d'autres résultats expérimentaux. Dans un second temps, la conductivité thermique d'une couche épaisse d'un matériau relativement isolant (InGaAs) a également été mesurée, avec une valeur proche de celle des études trouvées dans la littérature. Enfin, le dernier échantillon illustre la possibilité de mesurer la conductivité thermique d'une couche mince (188nm) d'un matériau isolant ( $\text{SiO}_2$ ) et en profondeur d'un échantillon (sous deux couches successives de Germanium et d'Aluminium). Ces trois exemples montrent l'étendue des performances de cette méthode, qui permet donc d'identifier les propriétés d'échantillons dans une large gamme de conductivités thermiques, d'épaisseur, et ce même en profondeur d'un matériau, bien que l'excitation soit effectuée à la surface de celui-ci.

## 1.6 Conclusion

En conclusion, la thermoreflectance pompe-sonde femtoseconde résolue en temps est une des nombreuses méthodes de mesure des propriétés thermiques de matériau. Elle se démarque par sa résolution temporelle, sa résolution spatiale, et par la large gamme de propriétés qu'elle est en mesure d'identifier, bien que son coût soit élevé et sa mise en place complexe. Le principe des différentes méthodes d'échantillonnage optique de la thermoreflectance, permettant la mesure de signaux transitoires à des échelles de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde, ont été développés. Les nombreux avantages de l'échantillonnage optique hétérodyne (ou asynchrone), utilisé pour les travaux de ce manuscrit, ont été décrits et discutés.

La modélisation des échantillons a été développée, se basant sur la loi de Fourier et expérimentée sous une forme matricielle par la méthode classique des quadripôles thermiques. Les signaux optiques et électroniques se propageant et que l'on détecte sur ce type de mesure ont été formalisés, mettant en avant, dans un premier temps mathématiquement, puis expérimentalement, les erreurs d'interprétation des signaux inhérentes à la démodulation aujourd'hui numérique.

Enfin, pour illustrer les possibilités préalablement décrites d'un banc de thermoreflectance pompe-sonde femtoseconde résolue en temps, la conductivité thermique de trois différents matériaux a été mesurée. Ces trois échantillons, représentant un large panel de propriétés thermiques et électroniques, d'épaisseurs, et de structures cristallines, démontrent les performances de cette méthode de mesure, les valeurs identifiées étant en accord avec la théorie et mesures recensées dans la littérature.

Le prochain chapitre est destiné à l'étude plus poussée de propriétés thermiques de nombreux matériaux présentant une utilisation potentielle en thermoélectricité, ainsi qu'à la description du développement d'un banc de mesure automatisé permettant l'acquisition à haute-cadence de signaux de thermoreflectance.

# Chapitre 2

## Identification de propriétés thermiques par thermoréfectance haute cadence

### 2.1 Introduction

Les alliages de silicium, et plus particulièrement les alliages ternaires, font l'objet de nombreuses études et publications dans ces récentes années<sup>45,46,47,48</sup> qui indiquent une efficacité thermoélectrique non négligeable, bien qu'inférieure aux matériaux précédemment cités. Cependant, ces alliages présentent un avantage sur les meilleurs matériaux actuels : l'abondance des composants de base, et par conséquent les coûts de fabrication réduits en font des candidats de choix pour une utilisation à grande échelle. D'autre part, de nombreuses analyses et expérimentations sur des alliages ternaires à base de titane ont été réalisées récemment, montrant des efficacités de conversion supérieures à celles des alliages de silicium<sup>49,50,51,52</sup>, bien qu'ayant un coût de fabrication supérieur.

En revanche, la popularisation des alliages ternaires dans le domaine de la thermoélectricité est freinée par deux phénomènes : la complexité des processus de fabrication et la difficulté de mesure des propriétés thermiques de ces matériaux. C'est là qu'intervient la conductivité thermique, car la connaissance de celle-ci est un atout qui permet de contribuer à la résolution de ces deux problématiques. En effet, elle est, d'une part, une grandeur qui informe indirectement sur la taille des cristallites, et donc sur le succès du processus de déposition d'un matériau<sup>53,54,55,56</sup>

Cependant, la conductivité thermique est d'autre part une des trois grandeurs déterminantes, avec le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique, de la capacité d'un matériau à fournir une puissance générée par effet thermoélectrique, dénommée facteur de mérite  $ZT$  et donné par  $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda}$ .

De par ces deux aspects, la mesure de la conductivité est donc à la fois un outil d'amélioration des processus de fabrication des couches minces et un objectif expérimental à atteindre de manière rapide et précise afin d'explorer un grand nombre d'alliages efficacement.

Dans ce chapitre, nous décrirons ainsi dans un premier temps le banc expérimental permettant la mesure à haute cadence de propriétés thermiques. Nous discuterons les inconvénients et les limites d'une expérience pompe-sonde traditionnelle, et comment quelques améliorations peuvent multiplier les atouts et la vitesse d'acquisition, et donc l'utilité d'un banc de thermoré-

flectance pour ce type d'étude.

Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus à l'aide de ce banc expérimental sur de nombreux matériaux à potentiel thermoélectrique. Nous verrons en premier que les propriétés structurales et thermiques d'une couche mince de germanium sont corrélées et qu'ainsi la connaissance de la conductivité thermique permet de différencier les phases amorphes et cristallines d'un matériau, ce qui est un atout pour l'optimisation des processus de déposition. Enfin, nous présenterons et discuterons les mesures haute cadence de conductivité thermique obtenues à l'aide du banc expérimental développé pour cette application sur deux librairies de Fe-Si-Ge et une librairie de Ti-Ni-Sn.

## 2.2 Banc de mesure par thermoréfectance pompe-sonde haute cadence

### 2.2.1 Introduction et description du banc expérimental

Nous présentons dans cette partie un banc de mesure par thermoréfectance pompe-sonde à haute cadence (HT-TDTR pour High-Throughput Time-Domain ThermoReflectance), basé sur le banc décrit en figure 1.9 et destiné à acquérir des signaux de thermoréfectance, et donc mesurer des propriétés thermiques, avec une vitesse jusqu'à 5 fois supérieure à celle d'un banc de TDTR classique et une précision améliorée, tout en ne nécessitant qu'un minimum d'actions de la part de l'utilisateur. De manière habituelle, un banc de thermoréfectance est un outil opéré manuellement et qui nécessite un temps de préparation non négligeable imputable en grande partie à la complexité du montage optique qui implique une phase de focalisation des faisceaux, de positionnement de l'échantillon et d'ajustement de la phase de la détection synchrone. Ce banc réalise ainsi une mesure unique et qui nécessite par la suite un post-traitement chronophage des signaux obtenus afin d'obtenir la grandeur à identifier, en l'occurrence une conductivité thermique.

Un des objectifs définissant son cahier des charges est de pouvoir scanner, entre autres, des librairies d'alliages parcourant l'ensemble des compositions possibles déposés sur des wafers de 100mm de diamètre (4").

Ces librairies, dont un exemple est présenté en figure 2.1, présentent généralement plus de 300 points de mesure, identifiés par les cercles métalliques gris clair, correspondant chacun à un matériau différent. Les grandes dimensions imposent donc l'utilisation d'un système de positionnement robuste et automatique. Le nombre de mesures à effectuer implique quant à lui une double automatisation : celle de la phase de préparation (focalisation des faisceaux, positionnement de l'échantillon et réglage de la phase de la détection synchrone) et celle du processus de post-traitement des données qui prend autant, voire plus de temps que l'acquisition des signaux eux-mêmes.

Le banc expérimental développé<sup>35</sup> est présenté en figure 2.2. Le montage optique ainsi que l'électronique de détection et d'acquisition sont identiques à ceux décrits en section 1.5.1. En revanche, pour répondre aux besoins précédemment décrits, un système de positionnement avec



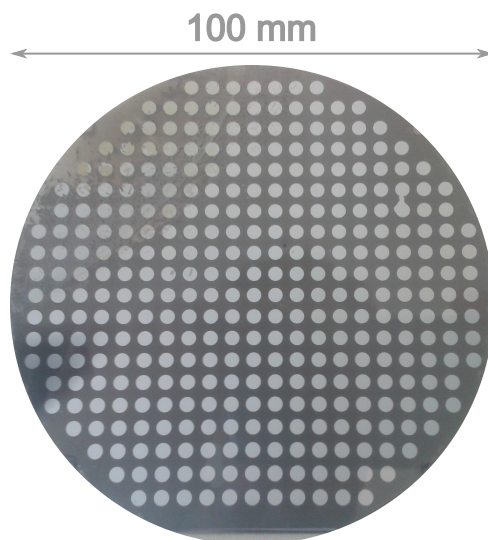


FIGURE 2.1 – Photo d’une librairie de matériaux déposée sur un substrat de type "wafer"

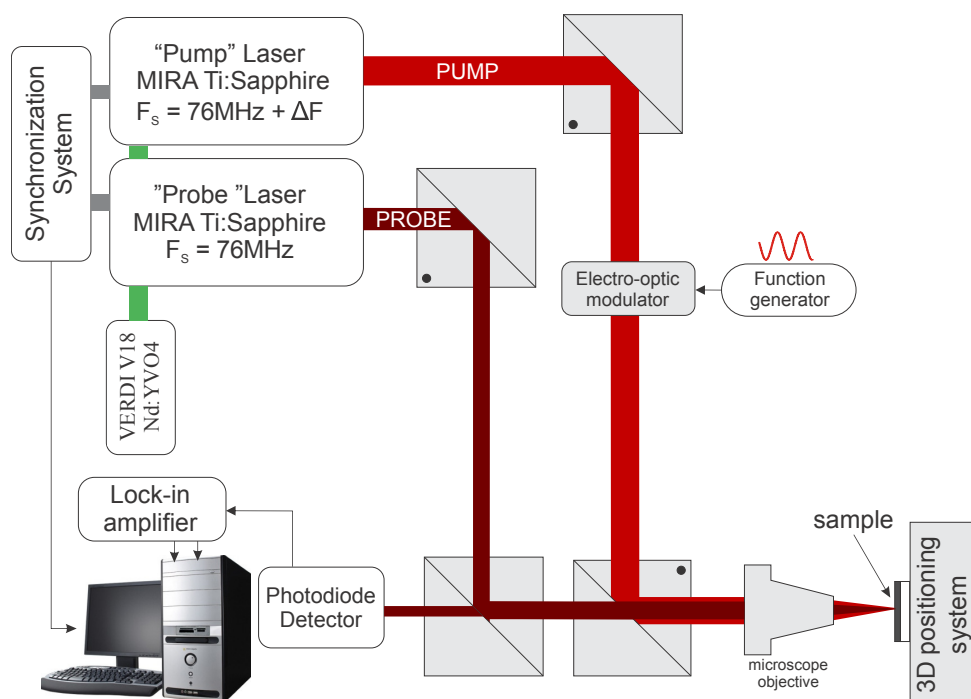


FIGURE 2.2 – Banc de mesure par thermoréfectance pompe-sonde haute cadence

un porte-échantillon adapté a été ajouté. Ce dernier est constitué de trois platines de translation motorisées disposant d’une course de 150mm avec une résolution de 100nm. Le système d’acquisition automatisé permet alors une série de différentes mesures à de multiples positions pré-enregistrées, la focalisation optimale des faisceaux, et le réglage des paramètres de démodulation. En parallèle, un système de post-traitement automatique des données a été développé et implémenté, permettant une autonomie quasi-totale de l’expérience, et ce jusqu’à l’obtention des valeurs des propriétés thermiques souhaitées. Nous allons maintenant voir qu’outre le gain de temps apporté par ces améliorations, elles permettent également de minimiser certaines erreurs imputables à l’humain lors de ces expériences.

La mesure à haute cadence de propriétés thermiques n’est pas une nouvelle, et a déjà été

mise en place par Zheng et al. en 2007<sup>57</sup>. Cependant, pour parvenir à des performances suffisantes et effectuer des mesures à une vitesse élevée de 3 mesures par seconde, les auteurs ont utilisé un banc de thermoréfectance synchrone (avec une ligne à retard mécanique) et ont choisi de n'enregistrer le signal que pour un seul retard pompe-sonde présentant une sensibilité maximale aux propriétés thermiques. Cette méthode peut conduire à de nombreuses erreurs, notamment à cause de l'impossibilité à extraire une résistance thermique d'interface qui est donc supposée constante, et de l'ajustement de la phase de la détection synchrone qui est négligé.

### 2.2.2 Minimisation des erreurs par automatisation du processus expérimental

L'objectif étant de réaliser une série de mesure de manière automatique, cela implique la systématisation du processus de focalisation, de positionnement et de démodulation.

Pour garantir une focalisation optimale à chaque mesure, une caméra enregistre l'image du faisceau sonde à la surface de l'échantillon. Avant chaque mesure, un scan le long de l'axe du faisceau laser est effectué sur une plage de quelques micromètres, par pas de 100nm. La taille du faisceau est ensuite fittée, le minimum est identifiée, et la position de l'échantillon rectifiée pour garantir une focalisation constante et optimale pour chaque mesure. Ceci permet à la fois de maximiser le rapport signal sur bruit de l'expérience et de garder des faisceaux focalisés de taille constante, qui est un paramètre critique de l'expérience. En effet, la taille des faisceaux détermine la taille des sources de chaleur utilisées dans l'algorithme d'optimisation basé sur un modèle 3D cylindrique. Ceci est illustré en figure 2.3 qui montre l'erreur relative sur la conductivité thermique identifiée pour une variation relative de certains paramètres d'entrée, pour un échantillon de  $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{29}\text{Ge}_1$  de 354nm d'épaisseur, surmonté d'un transducteur d'aluminium de 70nm. Ces erreurs relatives calculées sont bien évidemment dépendantes des autres paramètres fixés (épaisseurs, capacités calorifiques) et l'échantillon est par conséquent choisi pour être représentatif des bibliothèques étudiées dans cette partie. En l'occurrence, on peut voir qu'une erreur de 5% sur la taille du faisceau pompe de  $9.5\mu\text{m}$  entraîne une variation de 1% de la conductivité thermique. Pour le faisceau sonde, l'ordre de grandeur de l'erreur commise est identique. Cette erreur reste certes faible mais peut s'additionner à d'autres et fausser l'interprétation d'une mesure.

La répétabilité est un autre facteur attestant de la fiabilité d'une expérience, et particulièrement lorsque que celle-ci implique un grand nombre de mesure. Il est difficile de répéter de répéter une mesure à un endroit précis en opérant manuellement une platine de translation mécanique, rendant difficile toute vérification difficile sur un matériau présentant des inhomogénéités de surface, comme par exemple des variations de qualité de surface ou d'épaisseur du transducteur, fréquentes pour des échantillons de la taille des wafers présentés ci-avant. Le banc expérimental HT-TDTR permet de s'affranchir de ces potentielles erreurs en enregistrant et stockant les positions utilisées lors d'une série de mesures, permettant de réaliser cette même série, aux mêmes endroits, et avec une précision de l'ordre de la résolution de la platine, 100nm.

En effet, les épaisseurs des matériaux sont également un paramètre d'entrée du modèle

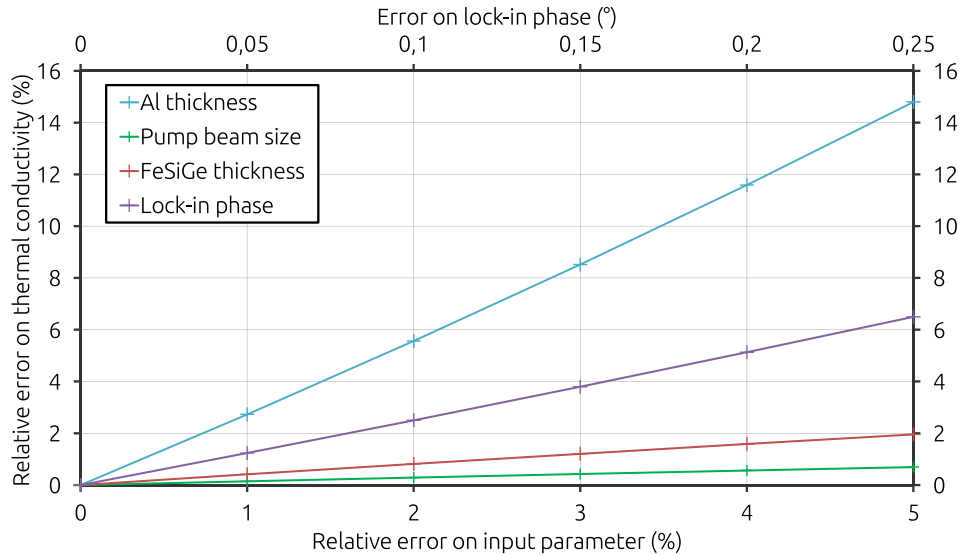


FIGURE 2.3 – La courbe bleue (respectivement rouge, verte et violette) représente l’erreur commise sur la conductivité thermique identifiée d’un échantillon de  $Fe_{70}Si_{29}Ge_1$  pour une variation relative de l’épaisseur d’Al (respectivement de l’épaisseur de Fe-Si-Ge, de la taille du faisceau pompe, de la phase de la détection synchrone). Les valeurs initiales des paramètres (i.e. pour une erreur nulle) sont : Epaisseur d’Al : 70nm - Epaisseur de l’alliage Fe-Si-Ge : 354nm - Taille du faisceau pompe :  $9.5\mu m$ .

fourni à l’algorithme d’optimisation et donc un facteur important de l’analyse thermique. Comme présenté en figure 2.3 une erreur relative de 5% sur l’épaisseur d’un transducteur d’Al de 70nm entraîne une erreur relative massive de 15% sur la conductivité thermique identifiée de la couche d’intérêt située en dessous. De la même manière, une erreur relative de 5% sur l’épaisseur du matériau étudié (ici Fe-Si-Ge) conduit à une erreur relative de 2% sur la conductivité thermique identifiée dudit matériau. La précision du positionnement sur un échantillon présentant des variations d’épaisseur permet donc, en supposant lesdites épaisseurs connues, d’être certain des paramètres d’entrée du modèle. Par ailleurs, on peut noter que ce banc expérimental peut également réaliser des mesures d’acoustique picoseconde pouvant mesurer des épaisseurs avec une grande précision, et peut donc servir d’outil pour minimiser davantage les erreurs d’interprétation.

Enfin, l’ajustement de la phase de la détection synchrone, c’est-à-dire le déphasage entre le signal optique en entrée et l’oscillateur interne de cette dernière, est également un facteur crucial pour des expériences avec modulation. Lors de l’impact d’une impulsion laser sur l’échantillon, une augmentation quasi-instantanée est observée sur la partie en phase  $V_{in}$  du signal acquis tandis que la partie en quadrature  $V_{out}$  reste presque constante pour un retard pompe-sonde nul. Ceci implique donc une continuité de la phase pour un retard pompe-sonde nul, ce qui peut être visualisé dans un diagramme de Nyquist  $V_{out}(t) = f(V_{in}(t))$  comme une ligne horizontale entre les retards négatifs et positifs autour du zéro de l’expérience ( $V_{out}(t \rightarrow 0^-) = V_{out}(t \rightarrow 0^+)$ ), comme le montre la figure 2.4. Tout déphasage additionnel, généré par la propagation dans les composants électroniques ou par le réglage lui-même de la détection synchrone introduit une erreur angulaire et par conséquent un mixage des signaux réel et imaginaire, entraînant une

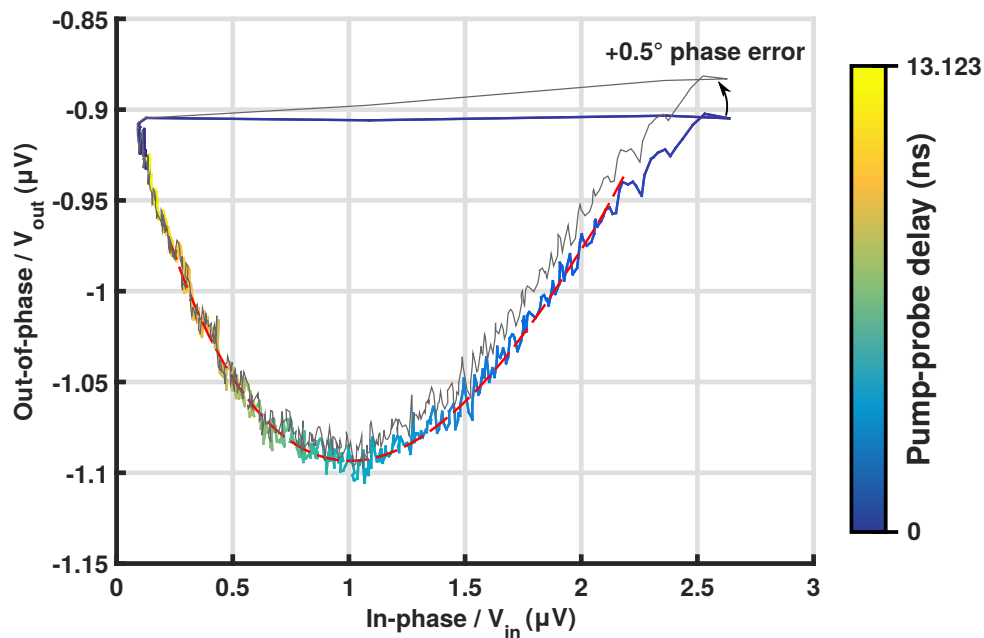


FIGURE 2.4 – Diagramme de Nyquist  $V_{out}(t) = f(V_{in}(t))$  pour un échantillon de  $Fe_{36}Si_{28}Ge_{36}$ . La courbe continue est le signal mesuré en sortie de la détection synchrone et est colorée en fonction du retard pompe-sonde, de bleu pour un retard nul à jaune pour un retard de 13.123ns. La ligne pointillée rouge est le meilleur fit obtenu. La courbe grise est le signal mesuré déphasé de  $+0.5^\circ$ .

erreur d'interprétation de la mesure. Pour chaque mesure effectuée, la phase de la détection synchrone est automatiquement ajustée pour obtenir une ligne horizontale sur le diagramme de Nyquist. La figure 2.3 montre qu'une erreur minimale de  $0.2^\circ$  sur la phase entraîne une erreur relative de 5% sur la conductivité thermique identifiée, mettant en évidence la nécessité d'une correction précise de cette phase.

L'identification des propriétés thermiques recherchées (en l'occurrence la conductivité thermique et la résistance d'interface transducteur/matériau d'intérêt) est réalisée en parallèle de manière automatique. Avec ces améliorations, la plupart des actions requises de la part d'un utilisateur entre deux mesures sont automatisées et plus précises, permettant ainsi un gain de temps important et des résultats filtrés de plusieurs erreurs commises manuellement. D'une expérience à l'autre, les mêmes conditions de mesure sont garanties, et ce banc expérimental HT-TDTR permet donc d'effectuer des mesures de signaux de thermoréfectance et une identification des propriétés thermiques à haute-cadence, même sur de grandes bibliothèques comportant un grand nombre d'échantillons.

## 2.3 Etude de l'influence des paramètres de déposition sur les propriétés thermiques et structurales de couches minces de germanium

L'un des objectifs du projet (ANR ICETS) étant de mesurer des bibliothèques de Fe-Si-Ge pour déterminer le potentiel thermoélectrique de l'alliage en fonction de sa composition, la première

étape a permis d'évaluer l'influence de l'épaisseur du film de germanium et des processus de dépôt associés sur ses propriétés thermiques et structurales, qui reste encore méconnue malgré de nombreuses études, anciennes<sup>58,59,60,61</sup> comme récentes<sup>62,63</sup>. Par ailleurs, la corrélation entre la structure et le transport thermique dans les couches minces de germanium, précédemment décrite, a également été observée et discutée.

Les échantillons étudiés sont formés d'un transducteur d'aluminium de 70nm, déposé pour les mesures de thermoréfectance, et d'une couche de germanium d'épaisseur linéairement variable déposée sur un substrat de SiO<sub>2</sub> ayant une forme rectangulaire (14,5mm × 97mm). Ils ont été préparés selon deux méthodes différentes : la pulvérisation cathodique à courant continu (DC sputtering) et la pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance (HPPMS pour High Power Pulsed Magnetron Sputtering). Pour chacune des méthodes, le substrat est chauffé pendant la déposition à 5 températures différentes (200°C, 350°C, 500°C, 650°C et 800°C), pour un total de 10 échantillons. Le durée de la déposition pour tous les échantillons est de 4h. Un échantillon additionnel a été préparé par DC sputtering à température ambiante, puis recuit à 500°C pendant 2h. Une description schématique de ce dernier est disponible en figure 2.5, les autres échantillons présentant une structure identique.

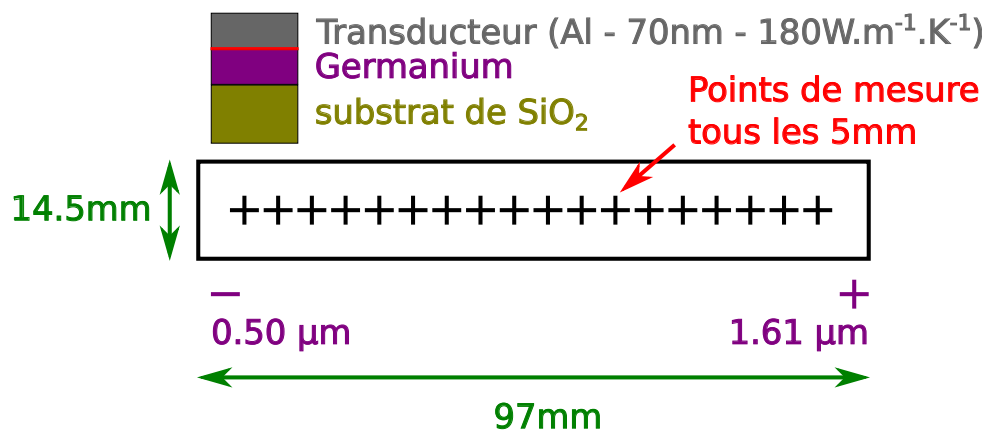


FIGURE 2.5 – Description schématique de l'échantillon de germanium

### 2.3.1 Etude des propriétés structurales

La structure de ces échantillons a été dans un premier temps étudiée par diffractométrie de rayons X (XRD) afin d'en déduire la taille des cristallites\* présentes dans la couche de germanium. Les résultats sont présentés en figure 2.6.

Les mesures sur les échantillons à 200°C ont été omises, car il n'a pas été possible d'identifier la taille des cristallites, témoignage de l'amorphisme du matériau. De même, l'échantillon préparé par DC sputtering à 350°C est amorphe pour des épaisseurs inférieures à 1,5µm. Les échantillons déposés à 500°C ou plus présentent des tailles de cristallites similaires à température de substrat donnée pour les deux méthodes de déposition. On remarque également l'accroissement de la taille des cristallites tant avec l'épaisseur de germanium qu'avec la température de

\*. Une cristallite est structure monocristalline dans un matériau. A l'exception de quelques cristaux, la plupart des matériaux ont des structures polycristallines qui sont formées de cristallites dans une matrice amorphe.

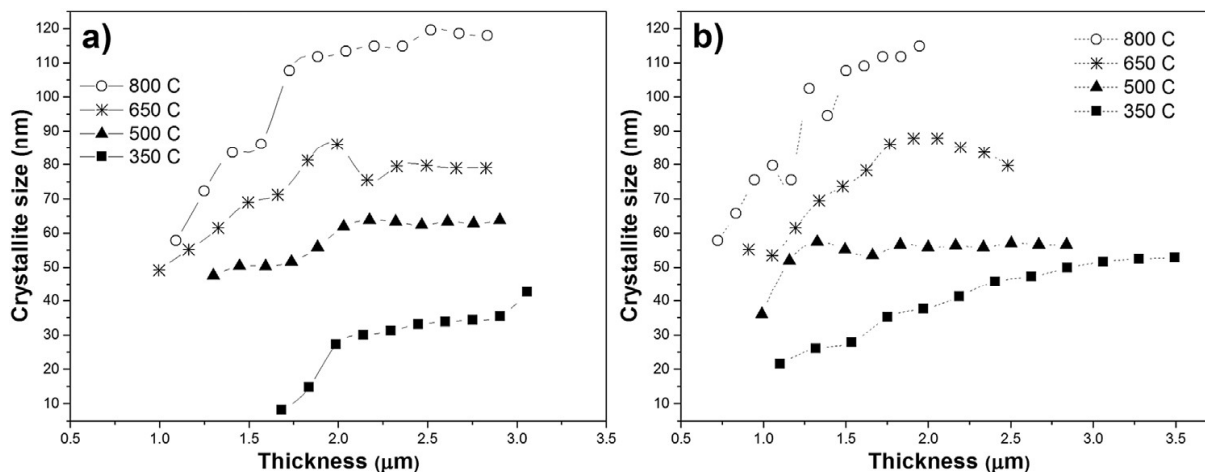


FIGURE 2.6 – Taille des cristallites déterminées par XRD en fonction de l'épaisseur des couches minces de germanium et de la température de substrat, pour les échantillons déposés par DC sputtering (a) et par HPPMS (b) sur substrat chauffé<sup>56</sup>.

substrat, bien qu'une saturation soit observée pour les échantillons DC à des tailles supérieures à  $2\mu m$ . Les résultats pour l'échantillon déposé à température ambiante sont présentés en figure 2.7, et comparés à l'échantillon préparé par DC sputtering à  $500^{\circ}C$ .

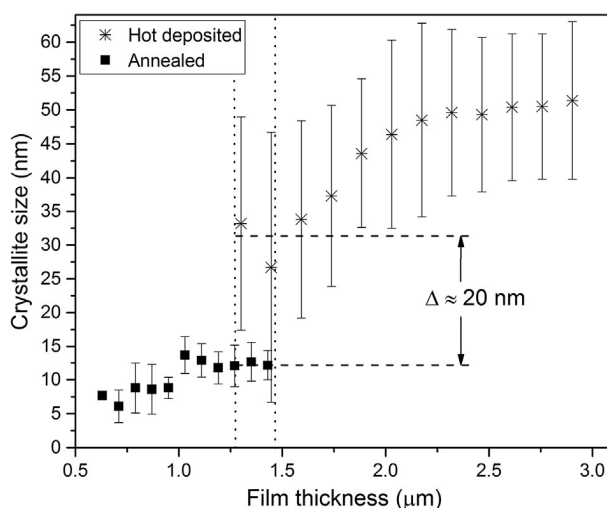


FIGURE 2.7 – Taille des cristallites en fonction de l'épaisseur déposée de germanium pour l'échantillon déposé à  $500^{\circ}C$  et l'échantillon recuit à  $500^{\circ}C$ <sup>56</sup>.

Dans la zone où les épaisseurs des deux échantillons sont similaires ( $1,25\mu m-1,5\mu m$ ), on observe une taille des cristallites nettement supérieure pour la méthode à substrat chauffé (30nm) que pour la méthode à recuit (10nm). Cet effet est imputé à l'arrangement structurel progressif qui s'établit pendant la déposition pour la première méthode, tandis qu'une réorganisation structurelle complète par recuit nécessiterait une température relativement plus élevée. On remarque une augmentation de la taille des cristallites avec l'épaisseur, comme pour les échantillons précédent.

Ces résultats ont été également vérifiés qualitativement par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), permettant également de mesurer et vérifier l'épaisseur des couches de germa-

nium. Les images des coupes transversales des 10 échantillons préparés à substrat chaud étant montrées en figure 2.8.

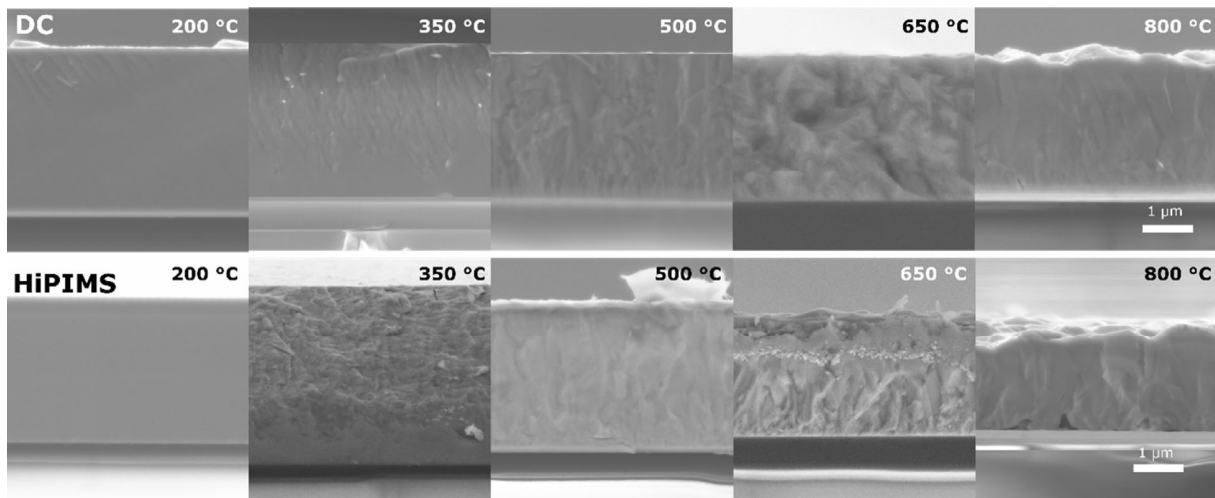


FIGURE 2.8 – Coupes transversales par MEB des échantillons préparés par DC sputtering (rangée du haut) et par HPPMS (rangée du bas). L'échelle est identique pour les 10 images<sup>56</sup>.

De la même manière, des images MEB de la surface des échantillons ont été enregistrées et sont montrées en figure 2.9.

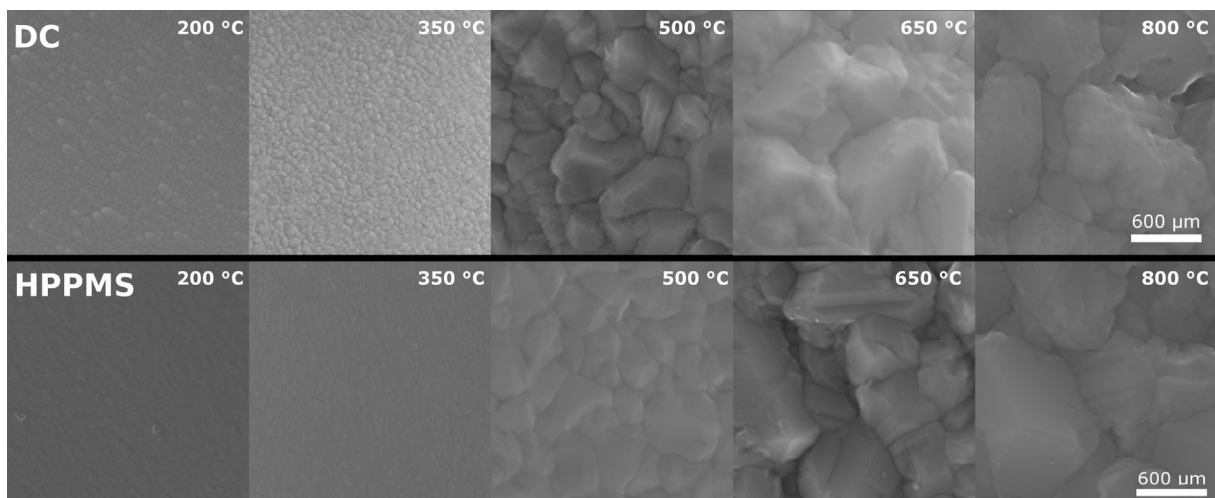


FIGURE 2.9 – Coupes transversales par MEB des échantillons préparés par DC sputtering (rangée du haut) et par HPPMS (rangée du bas). L'échelle est identique pour les 10 images<sup>56</sup>.

Comme pour l'étude par XRD, on observe immédiatement que les échantillons préparés à 200 °C ne présentent aucun détail structural visible et semble donc amorphe dans son épaisseur et à sa surface. On remarque, comme précédemment, une augmentation nette de la taille des structures visibles avec la température du substrat pendant la dépôt, validant l'étude par XRD précédente. L'analyse quantitative des données MEB, détaillée dans<sup>56</sup> ne permet pas de mesurer directement la taille des cristallites, mais plutôt la taille des regroupements ("clusters") de ces dernières, et est difficile à mettre en parallèle avec l'étude par XRD.

### 2.3.2 Etude des propriétés thermiques

La conductivité thermique de l'ensemble de ces échantillons a été identifiée à l'aide du banc expérimental HT-TDTR. Les signaux temporels acquis, pour une fréquence de modulation de 9,76MHz, pour l'échantillon préparé à température ambiante sont montrés en figure 2.10.

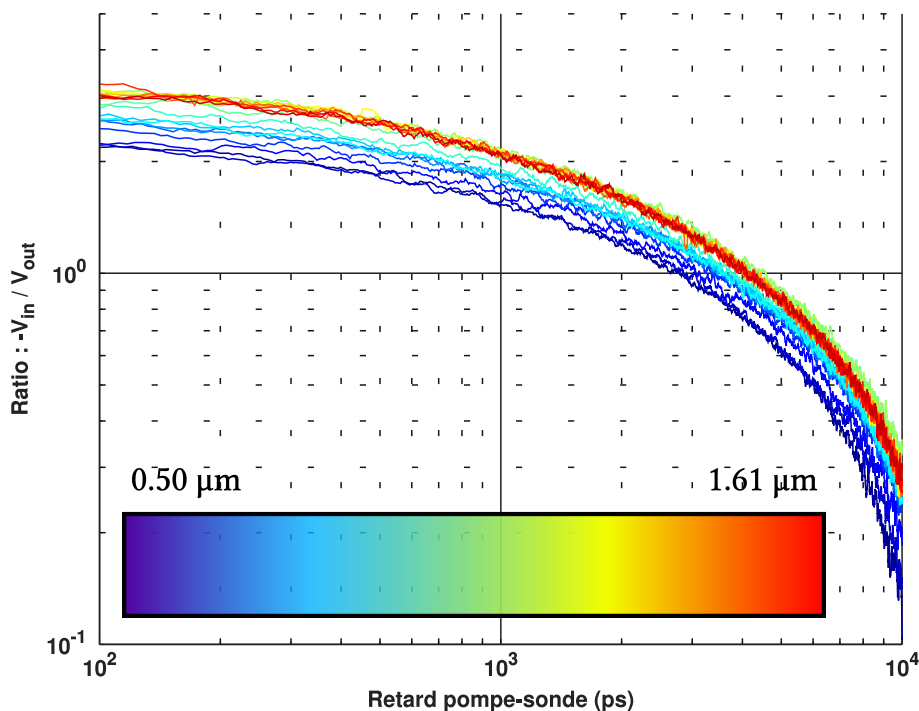


FIGURE 2.10 – Ratio  $V_{in}/V_{out}$  en fonction du retard pompe-sonde pour différentes épaisseurs de germanium déposé à température ambiante par DC sputtering et recuit à 500°C.

En première approche, la conductivité thermique se traduisant par un offset vertical sur le ratio  $-V_{in}/V_{out}$ , on peut d'ores et déjà en déduire une augmentation qualitative de la conductivité thermique avec l'épaisseur de germanium. L'identification est réalisée selon la même procédure qu'au chapitre précédent, les paramètres libres étant comme habituellement la résistance thermique d'interface  $R_{Al/Ge}$  et la conductivité thermique du germanium  $\lambda_{Ge}$ . La conductivité thermique identifiée par ces mesures est présentée en figure 2.11b.

Cette dernière augmente relativement linéairement avec l'épaisseur jusqu'à  $1\mu m$ , avant de stagner autour de la valeur de  $7W.m^{-1}.K^{-1}$ . Cette variation pour les plus faibles épaisseurs peut être imputée à des effets structuraux, puisque l'on a vu que la taille des cristallites (figure 2.11a) augmente elle-même avec l'épaisseur de la couche mince, et semble également fortement corrélée à la conductivité thermique. Cette augmentation linéaire pourrait également résulter de la présence d'effets balistiques à ces échelles, et cette mesure serait par conséquent un moyen de mesurer le libre parcours moyen des porteurs, le germanium amorphe ayant déjà été étudié par cette méthode<sup>64</sup>. Pour toutes les épaisseurs, les valeurs sont néanmoins très faibles devant celle du germanium cristallin ( $60W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Les résultats pour les échantillons préparés sur substrat chaud, à l'exception de ceux à 800°C sur lesquels il n'a pas été possible de faire de mesures, sont présentés en figure 2.12.

Immédiatement, on remarque que les très faibles conductivités mesurées pour les échantillons à 200°C témoignent de l'amorphisme du matériau, et ce pour les deux méthodes. Pour les



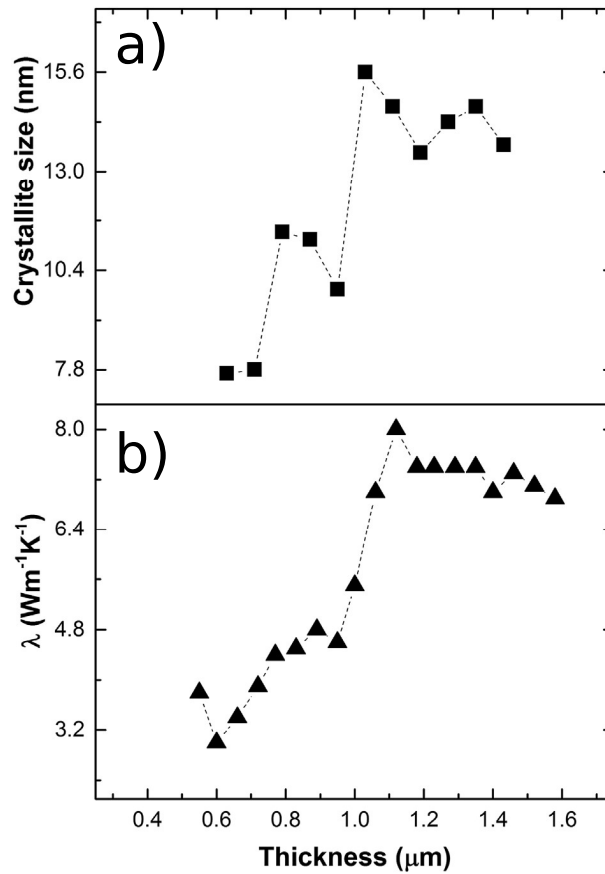


FIGURE 2.11 – (a) Taille des cristallites et (b) conductivité thermique mesurées sur l'échantillon préparé par DC sputtering à température ambiante et recuit à 500°C.

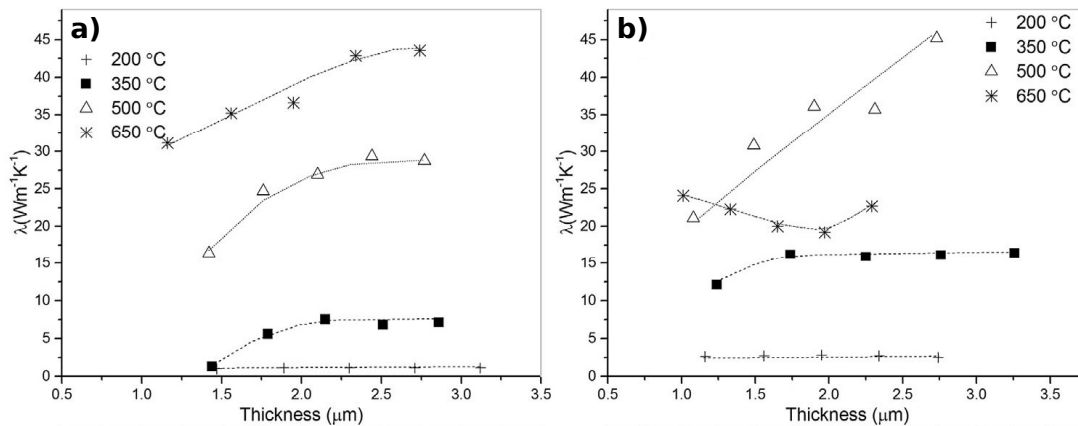


FIGURE 2.12 – Conductivité thermique identifiée du germanium en fonction de l'épaisseur de germanium pour les échantillons déposés par DC sputtering (a) et par HPPMS (b) sur substrat chauffé<sup>56</sup>.

échantillons à 350°C, la conductivité thermique est presque d'un ordre de grandeur inférieure à celle du germanium massif, même si l'étude précédente indique toutefois un état cristallin. Pour les échantillons à 500°C et 650°C, les valeurs sont du même ordre de grandeur que le germanium massif, avec un maximum mesuré autour de  $45 W.m^{-1}.K^{-1}$  pour les échantillons DC-650°C et HPPMS-500°C à leurs maximums d'épaisseur respectifs. L'ensemble des échantillons cristallins présentent une augmentation de la conductivité thermique avec l'épaisseur. A l'inverse, les échantillons amorphes ne montrent pas cette tendance, ce qui est une forte indi-

cation que la conductivité thermique est bien corrélée aux propriétés structurales plutôt qu'à l'épaisseur.

### 2.3.3 Conclusions

Dans cette partie, 10 couches minces de germanium d'épaisseur variable ont été préparés selon deux méthodes différentes, et pour différentes températures de substrat pendant la déposition, ainsi qu'une couche mince déposée à température ambiante puis recuite à 500°C. L'étude structurale par XRD de ces échantillons a permis de déterminer la taille des cristallites, révélant le caractère amorphe des échantillons pour des températures de substrat inférieures à 200°C et montrant une amélioration de la cristallisation avec l'augmentation de l'épaisseur et de la température jusqu'à 800°C. L'étude des propriétés thermiques de ces échantillons montre les mêmes tendances, à savoir une augmentation de la conductivité thermique avec l'épaisseur et la température de substrat entre 350°C et 650°C, les échantillons préparés à 200°C n'indiquant pas de tendance de ce type. Finalement, la comparaison de ces deux études, appuyée par les résultats sur les deux échantillons amorphes, permet de conclure quant à la corrélation entre les propriétés structurales et thermiques des couches minces de germanium, ce qui rejoint de nombreux travaux précédents et a donné lieu à une publication<sup>56</sup>.

Après cette étude préliminaire, la prochaine partie s'intéresse à la mesure à haute cadence de conductivités thermiques de bibliothèques d'alliages de Fe-Si-Ge et de Ti-Ni-Sn, afin de démontrer les performances du banc expérimental HT-TDTR développé pour cette application, et de conclure quant à une potentielle efficacité de conversion thermoélectrique de ces alliages.

## 2.4 Mesures haute cadence de propriétés thermiques d'alliages ternaires Fe-Si-Ge

### 2.4.1 Description des processus de fabrication et des bibliothèques

Cette section s'intéresse à l'étude de deux bibliothèques d'alliages ternaires de Fe-Si-Ge préparés selon deux méthodes différentes.

Une représentation schématique de ces bibliothèques est disponible en figure 2.13. La partie centrale, à l'intérieur du triangle schématisé sur la bibliothèque, est composée d'alliages de type  $Fe_xSi_yGe_{100-x-y}$  tandis que les parties situées à l'extérieur dudit triangle comprennent les alliages binaires ( $Fe_xSi_y$ ,  $Fe_xGe_y$ ,  $Si_xGe_y$ ).

Les deux méthodes employées utilisent une approche combinatoire permettant d'atteindre un large panel de compositions (généralement dans la gamme  $0\% < x,y < 80\%$ ). La première méthode (dite "combinatorial wedge-type multi-layer deposition method")<sup>65,66</sup>, décrite en figure 2.14, consiste à déposer successivement des gradients d'épaisseur des matériaux composants l'alliage ternaire, avec entre chaque dépôt une rotation de 120° de l'échantillon, et ce afin d'obtenir une épaisseur la plus homogène possible.

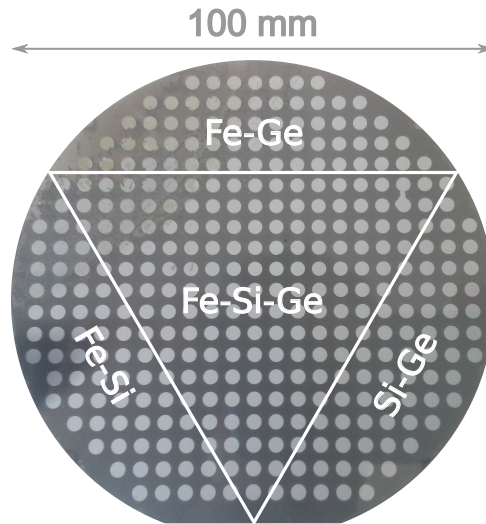


FIGURE 2.13 – Description schématique d'une librairie d'alliage ternaire de Fe-Si-Ge.

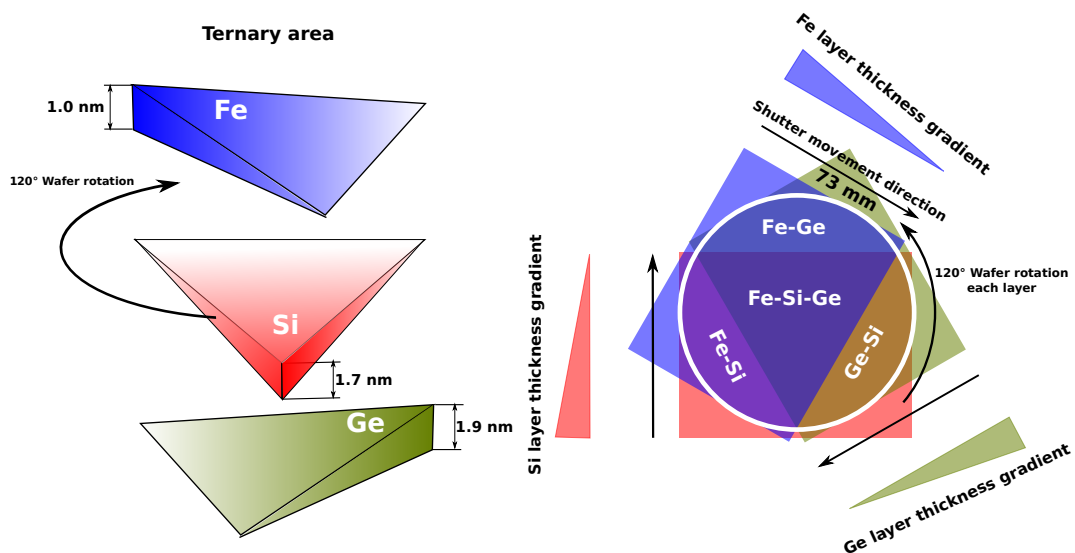


FIGURE 2.14 – Description schématique de la méthode de déposition dite "combinatorial wedge-type multi-layer deposition method"

En pratique, un shutter mobile est contrôlé en vitesse et en position pour ajuster la vitesse de déposition et obtenir un gradient aussi linéaire que possible. Elle a été utilisée également pour fabriquer les échantillons de germanium et de fer précédemment étudiés. Cette méthode requiert cependant un temps de déposition relativement long, et la cristallisation s'effectue par un recuit post-déposition à haute température. La première librairie étudiée a été préparée selon cette méthode, subissant un recuit de 80 heures à 800°C après déposition, la température et la durée étant choisies pour une cristallisation optimale. Pour terminer sa fabrication, une résine photorésistante a été déposée sur la surface, puis a été enlevée à travers un masque, et un transducteur de 70nm d'aluminium a été déposé sur les zones exposées de l'alliage, donnant le résultat présenté en figure 2.13 sur laquelle on observe les "îlots" d'aluminium qui seront les endroits mesurés. Un substrat de saphir de 650 $\mu\text{m}$  a été utilisé pour la déposition.

La librairie finale présente 342 points de mesure, pour une épaisseur d'alliage variant de

200nm à 900nm, représentée en figure 2.18. Les compositions pour chaque point de mesure sont représentées dans un diagramme ternaire en figure 2.15.

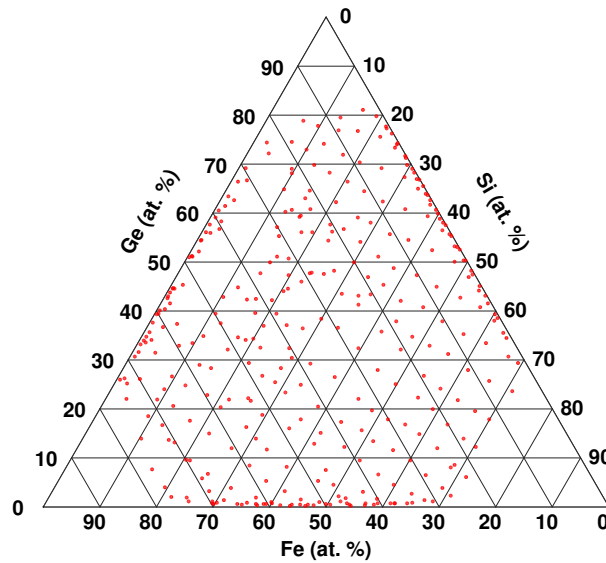


FIGURE 2.15 – Compositions de la librairie de Fe-Si-Ge déposée selon la méthode "wedge" déterminées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

La seconde méthode (dite "multi-layer simultaneous deposition on hot substrate method") est schématisée en figure 2.16.

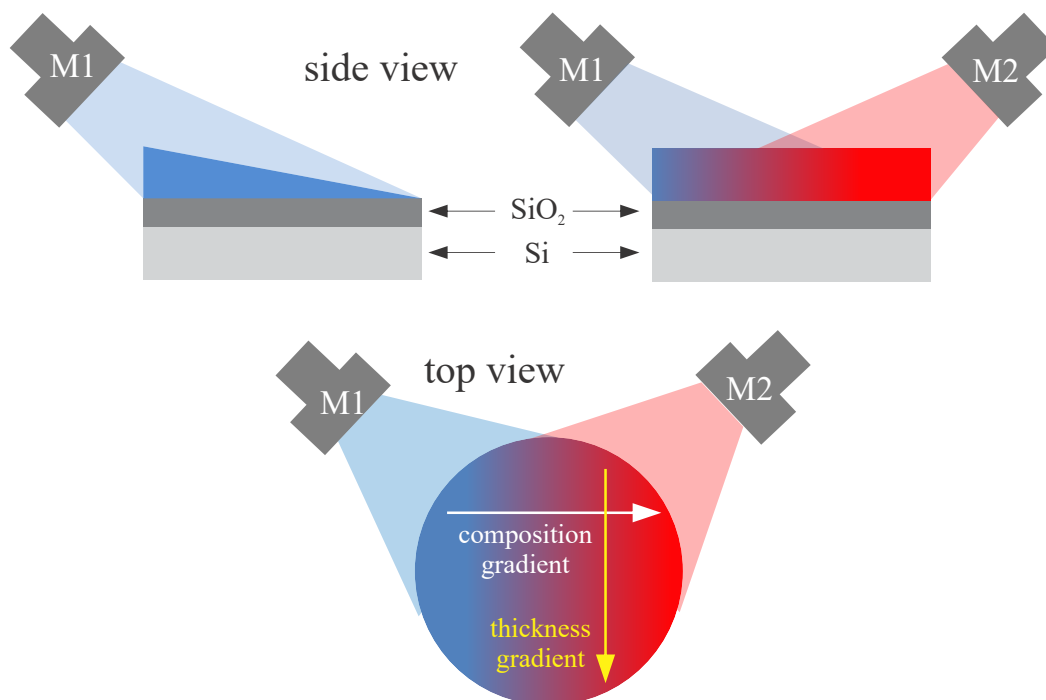


FIGURE 2.16 – Description schématique de la méthode de dépôt dite "multi-layer simultaneous deposition on hot substrate method"

Contrairement à la première méthode décrite, la dépôt des trois matériaux composant l'alliage est simultanée. Ils sont déposés par évaporation sur un substrat chauffé à haute tem-

pérature. Ainsi, la cristallisation et la formation de l'alliage ont lieu pendant la croissance du film mince, évitant ainsi le recours à un recuit post-déposition. Cette méthode est connue pour permettre un meilleur état cristallin final, mais il est difficile d'obtenir une large gamme de compositions. La seconde librairie étudiée a été fabriquée selon cette méthode, sa composition et son épaisseur étant respectivement présentées en figures 2.17 et ???. Comme pour la librairie précédente, un transducteur d'aluminium de 70nm a été déposé sur la surface du wafer.

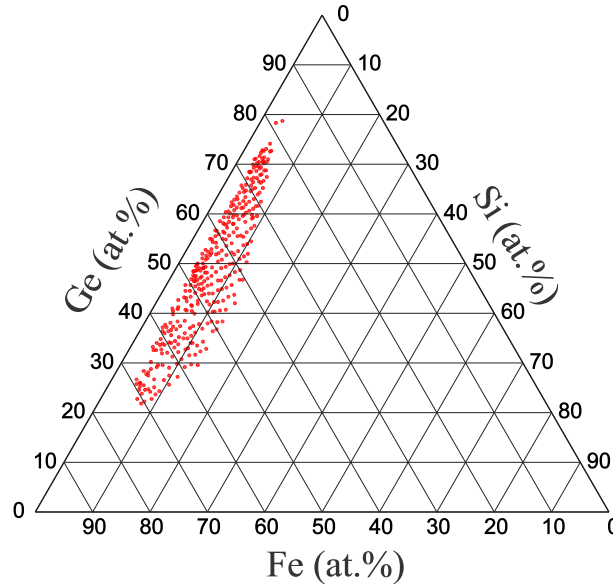


FIGURE 2.17 – Compositions de la librairie de Fe-Si-Ge déposée selon la méthode "hot substrate" déterminées par EDX.

## 2.4.2 Résultats

La chaleur spécifique  $\rho C$  étant un paramètre d'entrée pour l'identification des propriétés thermiques souhaitées, sa connaissance pour chaque point de mesure est nécessaire. Une moyenne pondérée par la composition de l'alliage de la chaleur spécifique de chaque composant à température ambiante est une bonne approximation (loi de Kopp-Neumann) :

$$(\rho C)_{Fe_xSi_yGe_{100-x-y}} = \frac{x}{100} \times \rho_{Fe}C_{Fe} + \frac{y}{100} \times \rho_{Si}C_{Si} + \frac{100-x-y}{100} \times \rho_{Ge}C_{Ge} \quad (2.1)$$

Les chaleurs spécifiques calculées à partir de cette loi sont présentées en figure 2.18.

La chaleur spécifique du substrat de saphir est prise à  $3,1 \times 10^6 J.K^{-1}.m^{-3}$ . Les résultats sur la librairie déposée par méthode "wedge", conductivité thermique  $\lambda_{FeSiGe}$  et résistance thermique d'interface  $R_{Al/FeSiGe}$  sont présentés sous forme de diagrammes ternaires en figure 2.19.

Cette librairie présente une large gamme de conductivité thermiques mesurées, la plus faible valeur identifiée étant  $1,1 W.m^{-1}.K^{-1}$  pour l'alliage  $Fe_{38}Si_{25}Ge_{37}$  et la plus haute  $20,7 W.m^{-1}.K^{-1}$

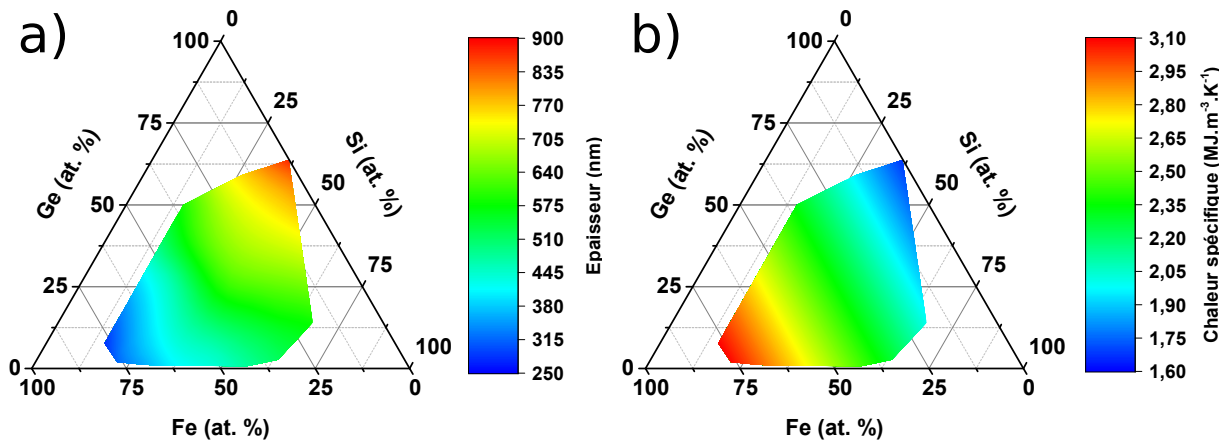


FIGURE 2.18 – a) Diagramme ternaire des épaisseurs de la librairie de Fe-Si-Ge déposée par la méthode "wedge". b) Diagramme ternaire des chaleurs spécifiques volumiques calculées de la librairie de Fe-Si-Ge déposée par la méthode "wedge".

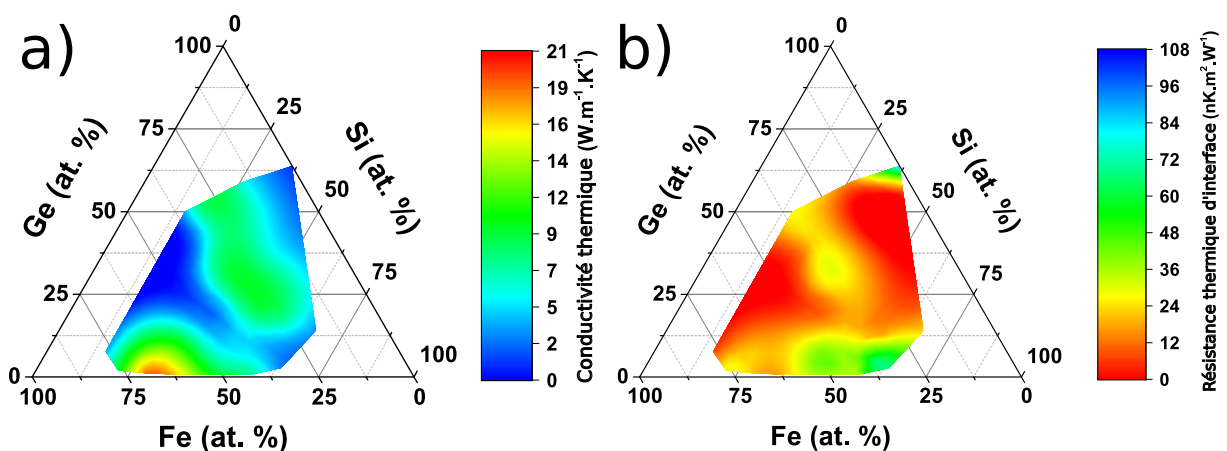


FIGURE 2.19 – a) Diagramme ternaire des conductivités thermiques identifiées sur la librairie d'alliages ternaires de Fe-Si-Ge déposée par méthode "wedge". b) Diagramme ternaire des résistances thermiques d'interface identifiées sur la librairie d'alliages ternaires de Fe-Si-Ge déposée par méthode "wedge".

pour l'alliage  $Fe_{70}Si_{29}Ge_1$ . Des valeurs très faibles, indiquant une phase amorphe, sont trouvées dans la zone binaire  $Si_xGe_y$  ainsi que pour les alliages présentant 50% de fer. Ceci est corroboré par les résistances thermiques mesurées qui n'ont pas de signification physique dans ces zones. A l'inverse, des phases cristallines ont été identifiées autour des alliages composés de 25% de fer ainsi que ceux à faible teneur en germanium. De même, la zone centrale (i.e. autour de  $Fe_{33}Si_{33}Ge_{33}$ ) exhibe des conductivités thermiques se rapprochant de la limite théorique de l'alliage. Cependant, il est pour le moment impossible d'établir une corrélation entre la composition et la conductivité thermique mesurée sans l'appui de modèles prédictifs. Notamment, il n'est pas possible d'estimer l'impact d'un des composés sur l'état cristallin de la phase finale ainsi que sur la conductivité thermique finale de l'alliage. De même, il n'y a pas de corrélation évidente entre la conductivité thermique et l'épaisseur ou la capacité calorifique de l'alliage.

La seconde librairie, déposée par méthode "hot substrate", présente un éventail de compositions beaucoup plus limité, avec une majorité de composants ternaires à faible teneur en silicium. L'épaisseur de l'alliage est également plus importante, variant de 1100nm à 2100nm.

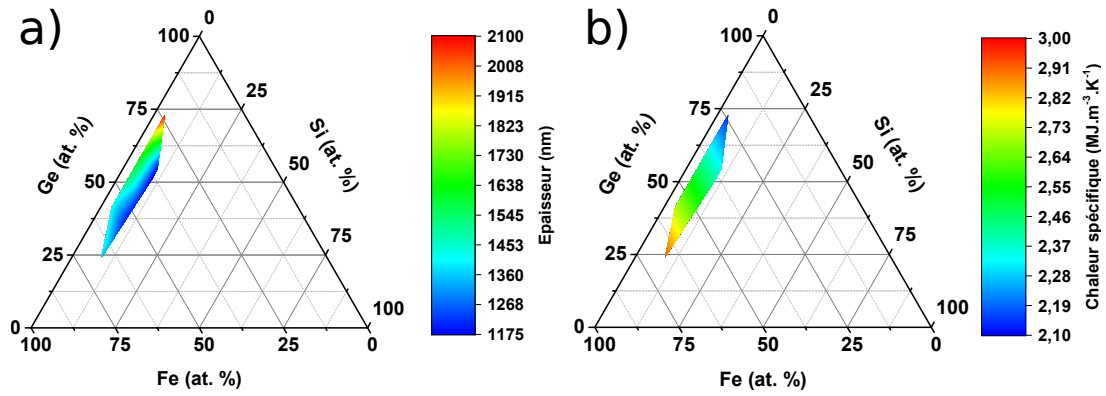


FIGURE 2.20 – a) Diagramme ternaire des épaisseurs de la librairie de Fe-Si-Ge déposée par la méthode "hot substrate". b) Diagramme ternaire des chaleurs spécifiques volumiques calculées de la librairie de Fe-Si-Ge déposée par la méthode "hot substrate".

Les conductivités thermiques et résistances d'interface mesurées sont présentées en figure 2.21.

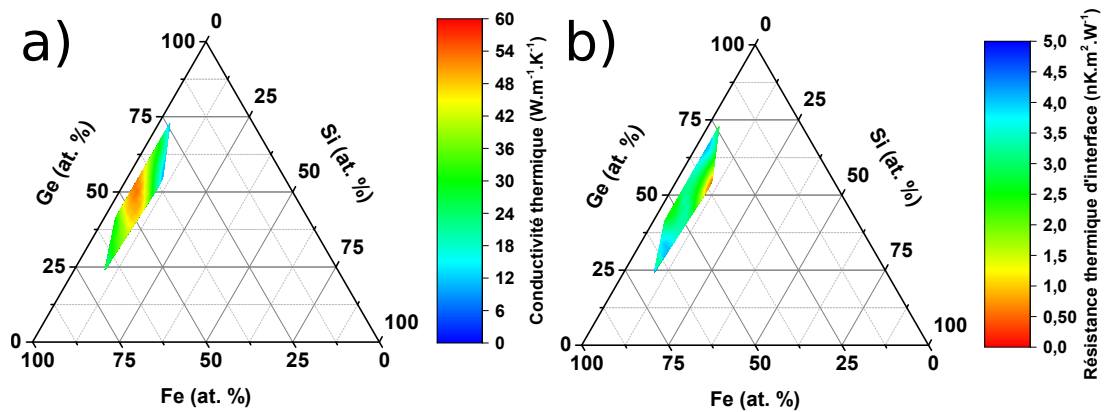


FIGURE 2.21 – a) Diagramme ternaire des conductivités thermiques identifiées sur la librairie d'alliages ternaires de Fe-Si-Ge déposée par méthode "hot substrate". b) Diagramme ternaire des résistances thermiques d'interface identifiées sur la librairie d'alliages ternaires de Fe-Si-Ge déposée par méthode "hot substrate".

Malgré cette faible dispersion en compositions, il est néanmoins possible d'effectuer des comparaisons entre les deux méthodes de dépôt. Premièrement, la plus faible conductivité mesurée est de  $9,6 W.m^{-1}.K^{-1}$  pour l'alliage  $Fe_{34}Si_9Ge_{57}$  et la plus élevée de  $54,5 W.m^{-1}.K^{-1}$  pour l'alliage  $Fe_{44}Si_6Ge_{50}$ , une indication claire que la librairie ne présente *a priori* pas de phases amorphes. Cette librairie étant plus épaisse, ceci rejoint les résultats de l'étude préliminaire selon laquelle la cristallisation augmente avec l'épaisseur, bien que cet effet ait été étudié sur le fer et le germanium en composés purs. Les valeurs les plus élevées sont mesurées dans la zone autour des alliages comportant 45% de fer, confirmant la présence d'une phase amorphe dans la première librairie pour laquelle on enregistrait des valeurs très faibles dans cette zone. L'alliage  $Fe_{44}Si_6Ge_{50}$  est d'ailleurs un "point chaud" parmi nos mesures, et la conductivité thermique diminue lorsque la composition s'éloigne de cet alliage, et ce pour les trois composants.

L'ensemble des résultats indiquent une cristallisation accrue pour la seconde méthode, avec un substrat chauffé pendant la dépôt et non recuit. Cependant, le gamme étroite des com-

positions ne permet pas une étude globale de l'alliage ternaire en fonction de sa composition, malgré la qualité encourageante de la déposition. Il est donc ainsi impossible d'établir une corrélation pertinente entre conductivité thermique et composition pour cette librairie comme pour la précédente. De la même manière, estimer séparément l'influence de chaque composé sur la conductivité thermique ne paraît pas possible, bien que cette dernière semble décroître avec l'augmentation de la fraction de silicium. Identiquement à la librairie déposée selon l'autre méthode, l'épaisseur et la capacité calorifique de l'alliage ne semblent toutes deux pas influencer sur la conductivité thermique mesurée.

Malgré ces résultats à l'interprétation encore incertaine, ces deux campagnes de mesure ont permis de valider l'efficacité du banc expérimental baptisé HT-TDTR pour l'acquisition haute cadence de signaux de thermoréfectance et l'extraction de propriétés thermiques d'alliages ternaires. Cet outil, couplé à un banc de mesure de conductivités électriques, est donc un moyen d'étudier un large spectre d'échantillons, sous forme de librairies, et peut ainsi permettre d'identifier rapidement et de manière précise des composés ternaires montrant le meilleur rapport entre ses différentes propriétés pour une efficacité de conversion optimale. Une autre campagne de mesures a été effectuée sur une librairie d'alliages de Ti-Ni-Sn et dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

## 2.5 Mesures haute cadence de propriétés thermiques d'alliages ternaires Ti-Ni-Sn

La dernière librairie étudiée est une librairie d'alliages ternaires de Ti-Ni-Sn, déposée sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  et recouverte d'un transducteur d'aluminium de 70nm. Les différentes compositions, déterminées par EDX, sont présentées en figure 2.22.

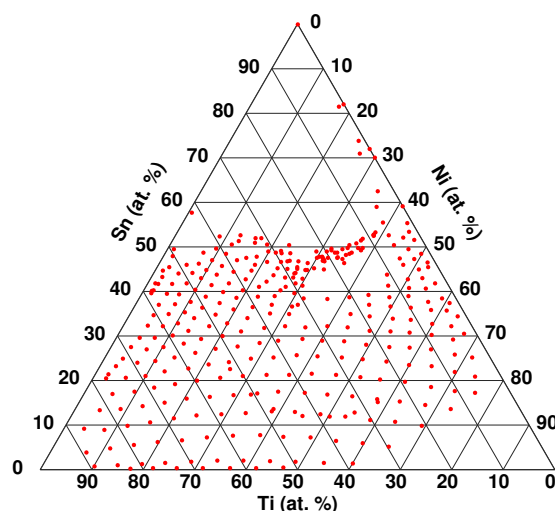


FIGURE 2.22 – Compositions de la librairie de Ti-Ni-Sn déterminées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.

L'épaisseur du TiNiSn varie de 190nm à 930nm sur l'ensemble de la surface du wafer. Comme pour les librairies précédentes, les capacités calorifiques sont déterminées par une



moynne pondérée. Ces deux propriétés sont montrées en figure 2.23 dans des diagrammes ternaires.

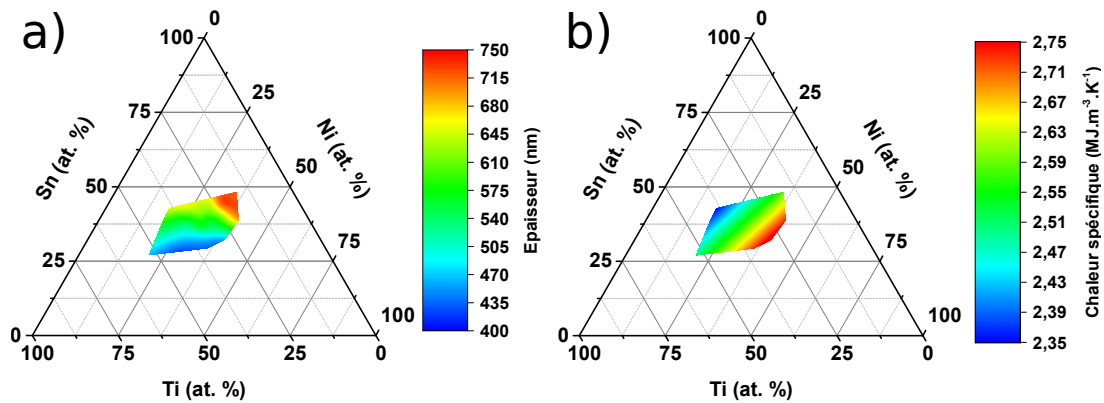


FIGURE 2.23 – a) Diagramme ternaire des épaisseurs de la librairie de Ti-Ni-Sn. b) Diagramme ternaire des chaleurs spécifiques volumiques calculées de la librairie de Ti-Ni-Sn.

Les conductivités thermiques et les résistances thermiques d'interface mesurées pour cette librairie sont montrées dans des diagrammes ternaires en figure 2.24.

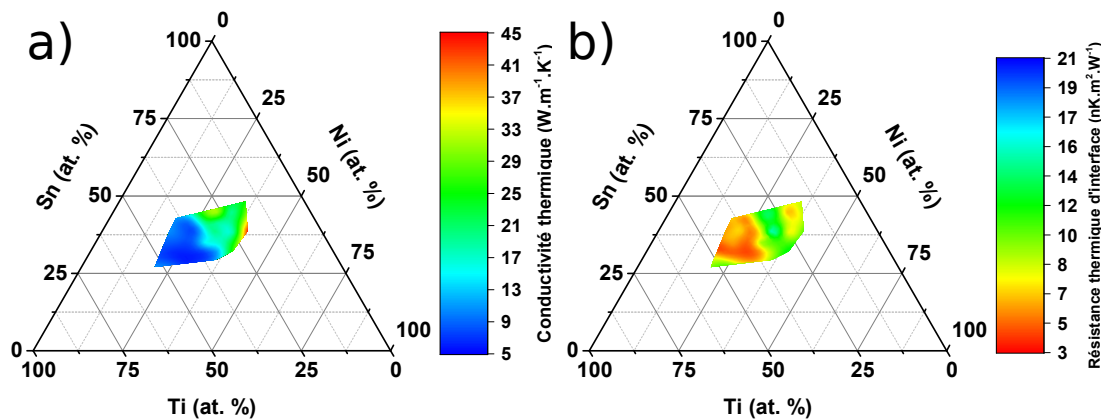


FIGURE 2.24 – a) Diagramme ternaire des conductivités thermiques identifiées sur la librairie d'alliages ternaires de Ti-Ni-Sn. b) Diagramme ternaire des résistances thermiques d'interface identifiées sur la librairie d'alliages ternaires de Ti-Ni-Sn.

La librairie de Ti-Ni-Sn présente également un large éventail de conductivités thermiques mesurées, allant de  $6,1 W.m^{-1}.K^{-1}$  pour la plus faible ( $Ti_{45}Ni_{24}Sn_{31}$ ) à  $46,4 W.m^{-1}.K^{-1}$  pour la plus élevée ( $Ti_{20}Ni_{41}Sn_{39}$ ). Ce résultat indique une cristallisation au moins partielle sur l'ensemble des compositions mesurées.

Visuellement, des tendances semblent apparaître : la conductivité thermique semble diminuer lorsque la proportion de titane augmente. De même, l'épaisseur semble en partie corrélée à la conductivité thermique, l'augmentation de la première allant de pair avec l'accroissement de la seconde. Une étude plus poussée, sur un nombre de compositions plus important permettrait de confirmer ou d'infirmer ces corrélations et validerait l'influence de l'épaisseur sur la cristallisation et celle de la proportion de titane sur la conductivité finale de l'alliage.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un nouveau banc expérimental de thermoréfectance haute cadence (HT-TDTR), permettant d'acquérir des signaux jusqu'à 5 fois plus rapidement qu'un banc TDTR classique, a été présenté et décrit. S'inscrivant dans un projet ANR destiné à identifier les meilleures compositions des alliages ternaires Fe-Si-Ge et Ti-Ni-Sn pour des applications en thermoélectricité, ce montage a été développé dans l'optique d'optimiser l'acquisition de signaux et le traitement de données, et ce dans le but de pouvoir mesurer des bibliothèques d'alliages comportant plusieurs centaines d'échantillons.

Pour ce faire, un banc hétérodyne, comme présenté dans le premier chapitre, a été entièrement automatisé pour pouvoir réaliser une série de nombreuses mesures sans nécessité d'action de la part l'utilisateur, permettant de s'affranchir du positionnement de l'échantillon, de la focalisation du faisceau laser à la surface de celui-ci, du réglage de la phase de la détection synchrone et du traitement des données. Outre le gain de temps substantiel, il a été montré que ces actions manuelles sont peu précises et entraînent généralement des erreurs d'identification des propriétés thermiques, qui sont en grande partie corrigées par l'automatisation qui apporte une précision accrue.

Dans un second temps, cet outil a servi à optimiser les processus de déposition du fer et du germanium, qui interviennent dans les alliages binaires à étudier. En effet, la conductivité thermique peut donner des indications sur l'état de cristallisation d'un matériau. En particulier, l'influence de la méthode de déposition, de l'épaisseur du matériau et de la température de recuit sur la cristallisation, et donc la conductivité thermique finale, a été mise en évidence, conduisant à un meilleur choix de paramètres pour les dépositions de bibliothèques entières d'alliages ternaires.

Enfin, les performances du banc HT-TDTR ont été validées par la mesure haute cadence des propriétés thermiques de deux bibliothèques de Fe-Si-Ge et une de Ti-Ni-Sn. L'étude de ces échantillons, bien que préliminaire et à l'interprétation difficile, a permis d'identifier des tendances concernant l'influence de plusieurs paramètres sur la qualité thermique et cristalline finale de l'alliage, ainsi que de déterminer le processus de déposition le plus optimal. Couplé à des systèmes de mesures haute cadence de conductivité électrique, il devient un outil essentiel pour l'étude de l'efficacité de conversion de nombreux matériaux, surtout sous la forme de bibliothèques.

La thermoréfectance est donc un outil puissant pour l'étude des propriétés thermiques à des échelles de temps et d'espace intermédiaires. Cependant, les grandes résolutions temporelles et spatiales mises en jeu entraînent l'acquisition de signaux comportant plus d'informations sur la nature du transport d'énergie qu'une simple conductivité thermique. Ainsi, dans le prochain chapitre, l'étude des signaux de thermoréfectance dans le domaine spectral sera décrite. Nous verrons que l'échantillonnage optique hétérodyne, associé à la modulation du faisceau laser pompe, offre une richesse harmonique importante, permettant la mesure avec une grande résolution de la réponse spectrale d'un matériau et donc de ses propriétés.

# Chapitre 3

## Spectroscopie thermique haute-résolution - Superdiffusion dans les alliages

### 3.1 Introduction

La compréhension des processus intervenant dans les transferts de chaleur est un point de plus en plus important au fur et à mesure de la réduction de la taille des systèmes étudiés. Ceci est d'autant plus vrai pour les semi-conducteurs, abondants dans les systèmes micro- ou opto-électroniques, qui nécessitent une gestion de la température devenant critique avec l'augmentation de leurs performances. Dans la plupart des domaines, la réduction de taille des systèmes à des échelles de temps et d'espace communes aux phénomènes étudiés entraînent généralement l'incapacité des modèles macroscopiques à les décrire. En particulier, lorsque la source devient comparable au libre parcours moyen des porteurs de chaleur, ou inversement, le transport de celle-ci est gouverné à la fois par les régimes balistiques et diffusifs, résultant en un régime intermédiaire souvent appelé régime balistique-diffusif.

Ce régime transitoire entre les deux modes de transport a été observé expérimentalement<sup>67,68</sup> et décrit de manière théorique<sup>69,70</sup>. Plus précisément, Koh et Cahill<sup>67</sup> ont montré une réduction de 30% de la conductivité thermique sur la bande de fréquence 1-10MHz pour des alliages de InGaP, InGaAs et SiGe avec une méthode pompe-sonde. Dans ces travaux, l'interprétation choisie par les auteurs est que les phonons ayant un libre parcours moyen inférieur à la longueur de pénétration thermique du laser  $d = \sqrt{\lambda/\pi C_p f}$  ne contribuent pas à la conductivité thermique mesurée, transformant de ce fait la thermoréfectance en une méthode de mesure du spectre des libres parcours moyens des phonons<sup>67,71,72</sup>. Une autre méthode expérimentale, le Transient Thermal Grating (TTG)<sup>73,74</sup>, a permis d'observer des résultats identiques. Contrairement à la méthode pompe-sonde décrite ci-dessus, où la modulation d'amplitude est temporelle et modifie la longueur de pénétration thermique, le TTG module spatialement la source, soit en réalisant des interférences entre deux lasers pompe, soit à l'aide d'un réseau de fentes gravées à la surface du matériau. L'idée sous-jacente est identique, puisque la taille de la source de chaleur varie, et la même interprétation est faite, à savoir que seuls les phonons dont le libre parcours moyen est inférieur à la taille de la source contribue à la conductivité thermique. Ainsi, c'est également une méthode de mesure de ces libres parcours moyens, qui a permis de mettre en évidence la

présence de transport non-diffusif dans plusieurs matériaux<sup>75,76,77,78</sup>. Nous montrerons dans ce chapitre que ce biais dans l'observation et les interprétations qui en découlent proviennent de l'échec d'un modèle purement diffusif à prendre en compte des phénomènes balistiques, et surtout quasi-balistiques, qui, quand ils sont pris en compte, élimine cette dépendance fréquentielle de la conductivité thermique, qu'elle soit temporelle ou spatiale.

En effet, en 2015, Vermeersch et al. ont introduit et décrit un nouveau modèle<sup>79,80</sup>, basé sur la dynamique de Lévy découlant des distributions de probabilité éponymes, et qui permet, dans les alliages, de décrire empiriquement cette transition quasibalistique. Dans leur travail, cette dynamique de Lévy dans les alliages est baptisée superdiffusion. L'apparente dépendance en fréquence de la conductivité thermique observée par thermoréfectance serait alors un biais causé par la volonté d'appliquer un modèle macroscopique (loi de Fourier) à des phénomènes apparaissant aux nano-échelles. Ceci est compréhensible qualitativement par le fait que pour observer de la diffusion de porteurs, il faut nécessairement pouvoir observer un nombre suffisant de ces porteurs. Instinctivement, on peut donc considérer que la taille de la source doit être au minimum égale au libre parcours moyen des porteurs. Une étude récente a montré la validité de la loi de Fourier pour une source de chaleur ayant une taille deux ordres de grandeur au dessus du libre parcours moyen des porteurs étudiés<sup>81</sup>.

Les premières mesures de thermoréfectance fréquentielles furent basées sur l'utilisation d'une excitation laser continue et modulée. Dans ce cadre, l'information récupérée est la réponse spectrale de l'échantillon testé uniquement la fréquence de modulation<sup>82</sup>. Les modulateurs, quelque soit la technologie utilisée (acousto- ou électro-optique), ne peuvent généralement pas dépasser les quelques centaines de MHz et limitent donc le domaine spectral observable à des fréquences relativement basses. Dans un second temps, l'utilisation des lasers impulsionnels, le train d'impulsions pouvant être représenté comme un peigne de dirac en fréquence, a permis de représenter les signaux de thermoréfectance (la méthode est alors appelée "Frequency-Domain ThermoReflectance" ou FDTR) dans le domaine spectral<sup>83,84,85,86,87,88</sup>.

Ainsi, nous décrirons dans un premier temps les fondements de la superdiffusion et sa modélisation par la statistique de Lévy pondérée. Nous verrons également que la plage temporelle de ce régime est typiquement celle accessible par la thermoréfectance. Ensuite, nous détaillerons la méthode permettant de réaliser la spectroscopie des alliages étudiés, et montrerons que notre banc expérimental permet d'obtenir la réponse spectrale d'un échantillon jusqu'à des fréquences de l'ordre de la centaine de GHz avec une résolution théoriquement illimitée. Enfin, cette plage fréquentielle accessible étant typiquement celle du régime quasi-balistique, nous appliquerons un modèle intégrant la superdiffusion à nos mesures fréquentielles et montrerons la validité de ce modèle à décrire la transition entre les régimes balistique et diffusif.

## 3.2 Superdiffusion et dynamique de Lévy

### 3.2.1 Origine et description de la superdiffusion

La superdiffusion et sa modélisation ont été introduites par B. Vermeersch<sup>5,15,89,90,91</sup> afin de décrire les phénomènes de transport ayant lieu pendant le régime transitoire décrit précédemment dans ce chapitre. Les nombreuses discussions et échanges avec l'auteur de ce modèle ont été vitaux à la réalisation des travaux et des conclusions qui constituent la suite de ce chapitre. Notamment, cette partie décrivant le principe de la superdiffusion et de sa modélisation est à mettre au crédit de Mr. Vermeersch, et nous synthétisons ici les principes et les principaux résultats utiles aux travaux présentés dans ce chapitre. La résolution de l'équation de Boltzmann en utilisant des calculs *ab initio* des distributions et libres parcours moyens des phonons permet de mettre en évidence la présence d'un régime intermédiaire entre les régimes balistique et diffusif dans les alliages. La figure 3.1 montre le déplacement quadratique moyen normalisé (MSD pour "Mean Square Displacement") de l'énergie thermique déposée par une impulsion unique en fonction du temps.

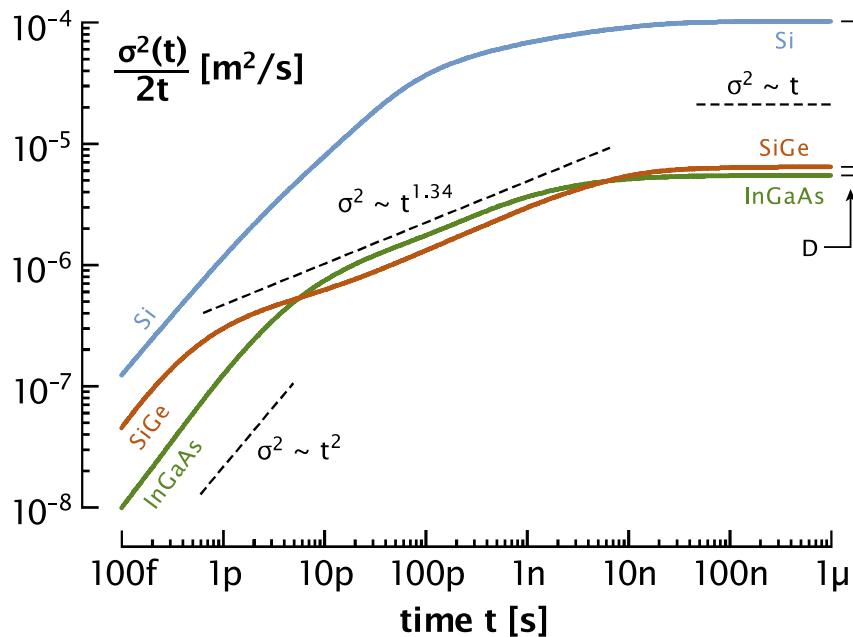


FIGURE 3.1 – Déplacement quadratique moyen de l'énergie thermique déposée par une impulsion unique en fonction du temps<sup>79</sup>.

Le silicium présente une transition progressive entre les régimes balistique ( $\sigma^2 \propto t^2$ ) et diffusif ( $\sigma^2 \propto t$ ). En revanche, les deux alliages SiGe et InGaAs montrent un régime transitoire généralement qualifié de quasi-balistique ou superdiffusif ( $\sigma^2 \propto t^\beta$ ,  $1 < \beta < 2$ ) apparaissant sur une plage de temps allant de la picoseconde à la dizaine de nanosecondes.

Les mécanismes de diffusion des phonons sont généralement décrits par une relation du type  $\tau(\omega) \propto \omega^{-n}$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation des phonons et  $\omega$  leur fréquence. L'exposant  $n$  qualifie le type du processus,  $n = 2$  décrivant les processus de diffusion normaux ( $k_1 + k_2 = k_3$ ) et  $n = 3$  décrivant les processus Umklapp ( $k_1 + k_2 = k_3 + G$ ). Les processus de type  $n > 3$  apparaissent dans des conditions particulières, le plus notable étant la diffusion

Rayleigh (ou diffusion de masse-impureté), décrite par  $n = 4$ , apparaissant dans les alliages. Ce sont ces mécanismes qui sont à l'origine de la superdiffusion. Des études récentes ont montré que le germanium et le silicium ont pour mécanismes dominants les processus normaux et Umklapp<sup>92,93</sup>, et ces deux matériaux ne présentent pas de régime superdiffusif notable. Ceci est illustré pour le silicium en figure 3.2 qui montre le temps de relaxation des phonons en fonction de leur fréquence à partir de calculs de dispersion *ab initio*.

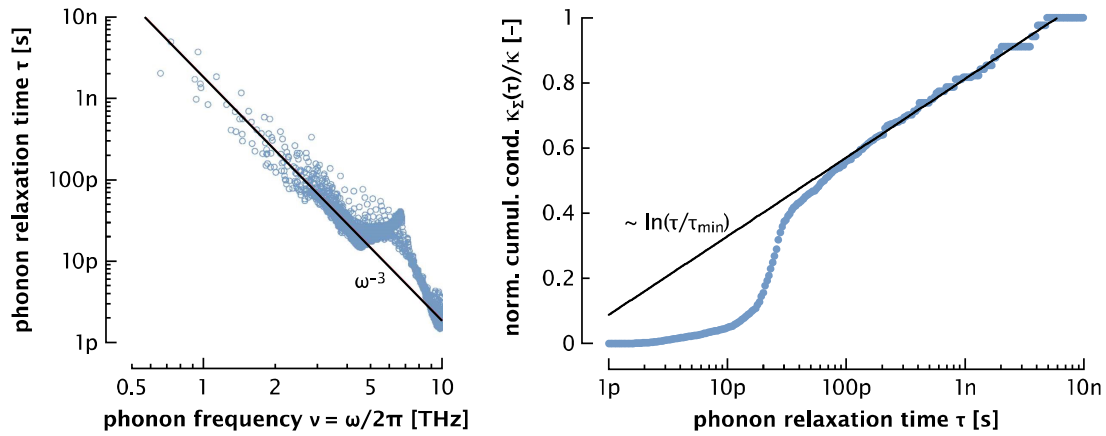


FIGURE 3.2 – A gauche, temps de relaxation des phonons en fonction de leur fréquence dans le silicium à température ambiante. A droite, conductivité thermique accumulée en fonction du temps de relaxation des phonons dans le silicium à température ambiante.<sup>79</sup>.

On peut voir que le temps de relaxation dans le silicium suit bien une loi du type  $\tau(\omega) = \omega^{-3}$ , caractéristique des processus Umklapp. La conductivité thermique accumulée suit une loi de la forme  $k_{\Sigma}(\tau) \propto \ln(\tau/\tau_{min})$ , attendue pour  $n = 3$ . Identiquement, la figure 3.3 montre ces mêmes données pour l'InGaAs à température ambiante.

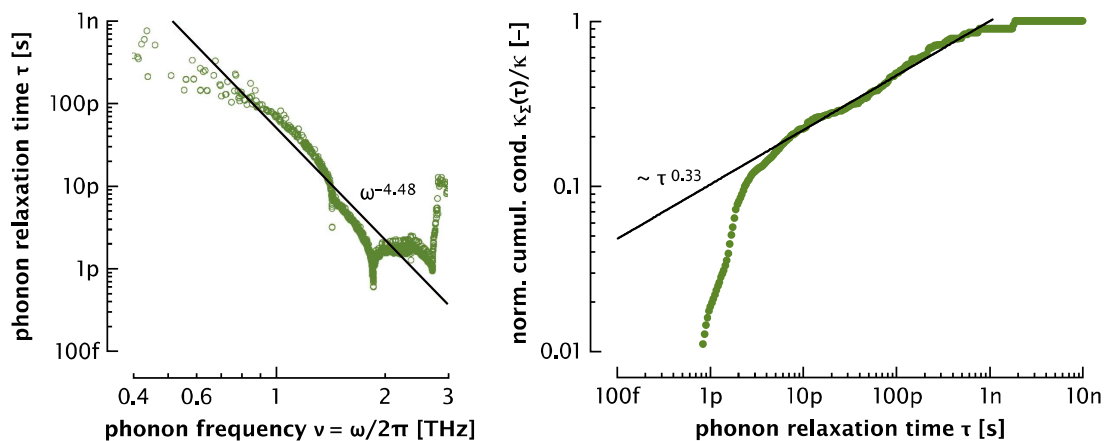


FIGURE 3.3 – Temps de relaxation des phonons en fonction de leur fréquence dans le germanium à température ambiante. A droite, conductivité thermique accumulée en fonction du temps de relaxation des phonons dans le germanium à température ambiante<sup>79</sup>.

Dans cet alliage, le temps de relaxation suit la loi  $\tau = \omega^{-4,48}$  qui témoigne de la présence de mécanismes de diffusion d'ordre supérieur, et en particulier de la diffusion Rayleigh. La conductivité thermique accumulée suit la loi de puissance  $k_{\Sigma}(\tau) \propto \tau^{0,33}$ . Plus spécifiquement,  $k_{\Sigma}(\tau)$  suit cette loi sur une fenêtre temporelle allant de 10 picosecondes à une nanoseconde,

identique à la fenêtre sur laquelle on observe le régime superdiffusif  $\sigma^2 \propto t^\beta$  en figure 3.1. Ceci permet de corrélérer l'apparition d'un régime superdiffusif avec la présence de mécanismes de relaxation d'ordres supérieurs, comme la diffusion Rayleigh présente dans les alliages.

Les déplacements quadratiques moyens de l'énergie thermique de la figure 3.1 peuvent être interprétés comme la variance de la densité de l'énergie thermique  $P$ . En l'occurrence, le régime purement diffusif est implicitement lié au mouvement brownien des porteurs de chaleur qui suivent donc une distribution gaussienne de variance  $2Dt$ , ou  $D$  est le coefficient de diffusion. De la même manière, un régime purement balistique obéit à une distribution lorentzienne de variance  $v_g^2 t^2$ , ou  $v_g$  est une vitesse de groupe moyenne des phonons. Ces densités d'énergie thermique, proposées par B. Vermeersch, sont exprimées, dans le domaine spatio-temporel, sous la forme suivante :

$$P_{diffusion}(r, t) \propto e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (3.1)$$

$$P_{balistique}(r, t) \propto \frac{v_g t}{\pi(v_g^2 t^2 + r^2)} \quad (3.2)$$

Ainsi, dans l'espace de Fourier-Laplace, elle s'expriment sous la forme suivante :

$$\tilde{P}_{diffusion}(\xi, s) \propto \frac{1}{D\xi^2 + s} \quad (3.3)$$

$$\tilde{P}_{balistique}(\xi, s) \propto \frac{1}{v_g |\xi| + s} \quad (3.4)$$

ou  $\xi$  est la variable de Fourier spatiale, exprimée en  $m^{-1}$  et  $s = j2\pi f$  la variable de Laplace.

L'interprétation phénoménologique et sous-jacente de la dépendance fréquentielle de la conductivité thermique observée par un modèle purement diffusif provient de l'identification des paramètres thermiques au moyen d'un modèle du type :

$$\tilde{P}_{apparente}(\xi, s) \propto \frac{1}{D_{eff}(s)\xi^2 + s} \quad (3.5)$$

dans lequel on considère une diffusivité effective  $D_{eff}$  dépendant de la fréquence afin de permettre à un modèle purement diffusif d'expliquer les résultats expérimentaux. Un déplacement quadratique moyen de la forme  $\sigma^2 \propto t^\beta$ , caractéristique du régime quasi-balistique peut être interprété par une densité d'énergie de cette forme :

$$\tilde{P}_{Lévy}(\xi, s) \propto \frac{1}{D_\alpha \xi^\alpha + s} \quad (3.6)$$

ou  $\alpha = 3 - \beta$  est l'exposant superdiffusif. Cette densité d'énergie est caractéristique de la distribution de Lévy, aussi appelée loi stable.  $D_\alpha$  est alors une diffusivité fractionnelle s'exprimant en  $m^\alpha \cdot s^{-1}$  et reliée à la diffusivité classique par  $D_\alpha \propto D/l^{2-\alpha}$ ,  $l$  pouvant être interprétée

comme une longueur caractéristique du régime superdiffusif.

Il est également possible de décrire la diffusion en terme de déplacement de porteurs de chaleur, et plus précisément au moyen d'une distribution des probabilités de ces déplacements. Pour de la diffusion classique, la probabilité d'effectuer un saut de longueur  $u$  est donnée par :

$$p_{Fourier}(u) \propto |u|^{-3} \quad (3.7)$$

La distribution des probabilités de saut associée à une dynamique de Lévy s'écrit alors simplement sous la forme :

$$p_{Lévy}(u) \propto \frac{1}{|u|^{1+\alpha}} \quad (3.8)$$

Pour  $\alpha = 2$ , cette distribution est bien identique à  $p_{Fourier}(u)$ . Néanmoins, une distribution de cette forme implique un régime superdiffusif spatialement, et donc temporellement non limité. Pourtant, comme nous avons pu le voir précédemment, ce régime de transition a une durée finie et laisse rapidement sa place à la diffusion classique. Ainsi, la distribution des sauts qui permettant de prendre en compte ceci s'écrit de la manière suivante :

$$p_{Lévy}(u) \propto \frac{e^{-|u|/u_{BD}}}{|u|^{1+\alpha}} \quad (3.9)$$

Dans cette équation,  $\exp(-|u|/u_{BD})$  est une pondération exponentielle de longueur caractéristique  $u_{BD}$  à laquelle on associe le temps caractéristique  $t_{BD}$  de transition vers le régime diffusif, et qui permet de limiter l'étendue spatiale, et donc temporelle du régime superdiffusif. Pour la distribution normale, la probabilité d'un saut de longueur  $u$  décroît exponentiellement avec la longueur de ce saut. Ainsi, les sauts de grande longueur ne sont amenés à apparaître que très rarement. A l'inverse, la distribution de Lévy autorise aux courtes échelles ( $t \ll t_{BD}$  ou  $u \ll u_{BD}$ ) des sauts de grande longueur. Ceci est représenté visuellement en figure 3.4.

On peut voir un exemple de trajet aléatoire d'un porteur de chaleur régi par la loi normale à gauche, et par une distribution de Lévy à droite. Pour ce dernier, on remarque la présence d'"îlots de collisions", reliés entre eux par des sauts de grande longueur comparée à la taille de ces paquets, et qui sont absents dans le cadre d'un mouvement purement brownien. Ceci est également représenté en figure 3.4b, qui montre la densité d'énergie thermique en surface pour différents temps normalisés par rapport au temps caractéristique de Lévy  $t_{BD}$ . Aux temps longs ( $t > 10t_{BD}$ ), la répartition spatiale de l'énergie est identique pour les deux modèles. En revanche, aux temps très courts ( $t < \frac{t_{BD}}{10}$ ), la distribution de Lévy présente une étendue spatiale plus grande, mais également une concentration d'énergie plus importante à l'endroit de la source.

Il est également important de noter que ce régime quasi-balistique (Figure 3.1) apparaît, suivant le matériau, dans les premières picosecondes suivant l'excitation, et laisse sa place au



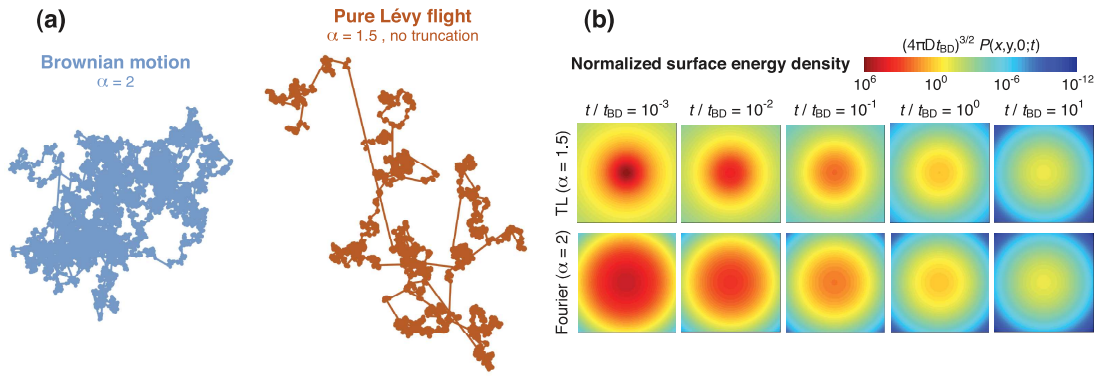


FIGURE 3.4 – (a) Exemple de trajectoire d'un phonon soumis à un mouvement purement brownien (à gauche) et à un mouvement obéissant à la distribution de Lévy pondérée (à droite). (b) Densité spatiale de l'énergie thermique à différents temps normalisés pour un mouvement purement brownien (en bas) et pour une dynamique de Lévy pondérée (en haut)<sup>79</sup>.

régime diffusif au bout de quelques nanosecondes. Cette plage temporelle est typiquement celle accessible par la thermoréflexance laser femtoseconde, et l'interprétation des signaux de celle-ci par un modèle purement diffusif (éq. 3.5) conduit à une conductivité thermique identifiée qui dépend de la fréquence d'excitation. Ces mêmes mesures, interprétées à l'aide d'un modèle basé sur la dynamique de Lévy pondérée, permet l'identification des paramètres recherchés sans aucune dépendance fréquentielle<sup>80</sup>.

### 3.2.2 Température de surface et implémentation de la distribution de Lévy pondérée

Afin d'implémenter le modèle de Lévy pondéré numériquement, il faut, comme dans le cas d'un modèle diffusif classique, pouvoir exprimer la température à la surface d'un échantillon excité par une impulsion optique. Le déplacement de l'énergie thermique dans un matériau étant considéré comme le résultat d'une succession de déplacements stochastiquement indépendants spatialement de phonons, et comme un processus poissonien en temps ( $p_T(t) = \nu \times \exp(-\nu t)$ , ou  $\nu$  est la fréquence des collisions en  $s^{-1}$ ), la densité d'énergie thermique est liée à la distribution des longueurs de "saut", autrement dit à la distribution des distances parcourues  $u$  par les porteurs entre deux évènements diffusifs, par l'expression suivante<sup>94</sup> :

$$\ln \left( \tilde{P}(\xi, s) \right) = -\frac{\nu}{s^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left( 1 - e^{-j\xi u} \right) p(u) du \quad (3.10)$$

où  $\xi = \frac{1}{u}$ . Après transformée inverse de Laplace, cette expression s'écrit, dans le domaine de Fourier spatial et dans le domaine temporel réel, de la façon suivante :

$$\ln \left( \tilde{P}(\xi, t) \right) = -\nu t \int_{-\infty}^{\infty} \left( 1 - e^{-j\xi u} \right) p(u) du \quad (3.11)$$

On calcule dans un premier temps la densité d'énergie thermique 1D à l'aide de la relation ci-dessus et de la densité de saut caractéristique d'une dynamique de Lévy pondérée, que l'on écrit comme :

$$p_{Lévy}(u) = A \frac{1}{|u|^{1+\alpha}} \quad (3.12)$$

où  $A$  est une constante qui sera déterminée par la suite. On obtient, après intégration, l'expression suivante pour le modèle de Lévy pondéré :

$$\ln P_{Lévy-1D}(\xi, t) = -2t \times \frac{\pi A \nu}{\Gamma(\alpha) \alpha \sin(\alpha\pi)} \times \left[ (\xi^2 + \xi_{BD}^2)^{\alpha/2} \cos \left( \alpha \arctan \left[ \frac{\xi_{BD}}{|\xi|} \right] - \frac{\alpha\pi}{2} \right) - \xi_{BD}^{\alpha} \right] \quad (3.13)$$

Aux temps longs, cette expression doit tendre vers la densité d'énergie du modèle de Fourier  $\ln P_{Fourier}(\xi, t) = -D\xi^2 t$ , ce qui permet de déterminer la constante de normalisation  $A$ . La densité d'énergie s'écrit alors :

$$\ln P_{Lévy-1D}(\xi, t) = \frac{2Dt}{\alpha(1-\alpha)} \times \left[ (\xi^2 + \xi_{BD}^2)^{\alpha/2} \cos \left( \alpha \arctan \left[ \frac{\xi_{BD}}{|\xi|} \right] - \frac{\alpha\pi}{2} \right) - \xi_{BD}^{\alpha} \right] \quad (3.14)$$

Après inversion numérique de cette densité d'énergie pour retourner dans le domaine spatial réel de variable  $x$ , on peut alors calculer la température en 3 dimensions, à partir de :

$$T_{Lévy-3D}(r, t) = \frac{2}{C} P_{Lévy-1D}^3(x = r/\sqrt{3}, t) \quad (3.15)$$

A partir de cette température, on peut appliquer le formalisme des quadripôles thermiques décrit au chapitre 1 afin de pouvoir comparer modèle et expériences dans le but d'extraire les propriétés thermiques souhaitées.

Dans la partie suivante, nous décrirons la méthode de mesure permettant d'obtenir la réponse spectrale à haute fréquence d'un échantillon sur une plage s'étalant de la centaine de kHz à la dizaine de GHz ou plus. Nous détaillerons ainsi la représentation fréquentielle des

signaux de thermoréfectance, et montrerons ainsi que l'échantillonnage optique hétérodyne permet d'accéder à cette plage fréquentielle. Par ailleurs, nous verrons également que la modulation de l'excitation donne accès à des fréquences normalement non atteignables donnant par conséquent à cette expérience une résolution fréquentielle virtuellement illimitée et permettant ainsi d'étudier le transport quasi-balistique de façon précise et novatrice.

### 3.3 Représentation fréquentielle des signaux de thermoréfectance

L'objectif de cette partie est de décrire, dans le domaine de Fourier, l'ensemble des signaux intervenant dans une mesure de thermoréfectance, des excitations lasers jusqu'à l'effet de la modulation, puis de la démodulation, sur le signal acquis. En outre, nous verrons comment reconstruire la réponse spectrale d'un échantillon à partir de ces signaux.

#### 3.3.1 Excitation laser

Temporellement, la durée d'une impulsion ( $\approx 100\text{fs}$ ) étant très inférieure à la période de l'oscillateur ( $T \approx 10\text{ns}$ ), un train d'impulsions peut être décrit par un peigne de Dirac :

$$I(t) = I_0 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(t - kT) \quad (3.16)$$

Dans le domaine de Fourier, le train d'impulsions pompe est donc également décrit mathématiquement par un peigne de Dirac, somme infinie d'harmoniques de la fréquence de répétition  $F_p = 1/T_p$  de l'oscillateur :

$$\tilde{I}_p(f) = I_{p0} F_p \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(f - kF_p) e^{-j\phi_h(f)} \quad (3.17)$$

$\phi_h$  représente le déphasage spectral entre les harmoniques et le fondamental, et qui est introduit pour représenter le retard pompe-sonde  $\tau_h$  qui varie linéairement avec la fréquence. Il peut donc être représenté de la façon suivante :

$$\phi_h(f) = 2\pi f \tau_h \quad (3.18)$$

La pompe est ensuite modulée en intensité. On considère cette modulation comme étant une sinusoïde parfaite de fréquence  $f_m$ , négligeant les harmoniques supérieures. Temporellement, la modulation s'écrit alors :

$$m(t) = A_m + B_m \times \cos(2\pi f_m t + \phi_m) \quad (3.19)$$

$\phi_m$  représente le déphasage temporel entre le train pompe et la sinusoïde, qui est constant et s'exprime donc sous la forme :

$$\phi_m(f) = \phi_m = 2\pi f_m \tau_m \quad (3.20)$$

Dans l'espace de Fourier, la modulation s'écrit donc :

$$\mathcal{F}\{m(t)\} = \tilde{M}(f) = A_m \delta(f) + \frac{B_m}{2} \left[ \delta(f - f_m) e^{j\phi_m} + \delta(f + f_m) e^{-j\phi_m} \right] \quad (3.21)$$

L'intensité du faisceau pompe modulé est donc le résultat de la multiplication, dans le domaine temporel, de l'intensité du train pompe par celle de la modulation. Fréquemment, cela correspond donc à un produit de convolution entre les deux grandeurs :

$$\tilde{I}_p(f) \otimes \tilde{M}(f) = I_{p0} F_p \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} A_m \delta(f - kF_p) e^{-j\phi_h(kF_p)} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - kF_p - f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p))} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - kF_p + f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p))} \end{array} \right. \quad (3.22)$$

Cette équation est illustrée en figure 3.5. Ce spectre étant symétrique (transformée d'un signal réel), seule la partie positive des fréquences est représentée. Spectralement, le train laser modulé est donc la succession des harmoniques du laser ( $f = kF_p$ ,  $k \in \mathbb{Z}$ ) accompagnées par des bandes latérales ( $f = kF_p \pm f_m$ ,  $k \in \mathbb{Z}$ ) provenant de la modulation à  $f_m$ .

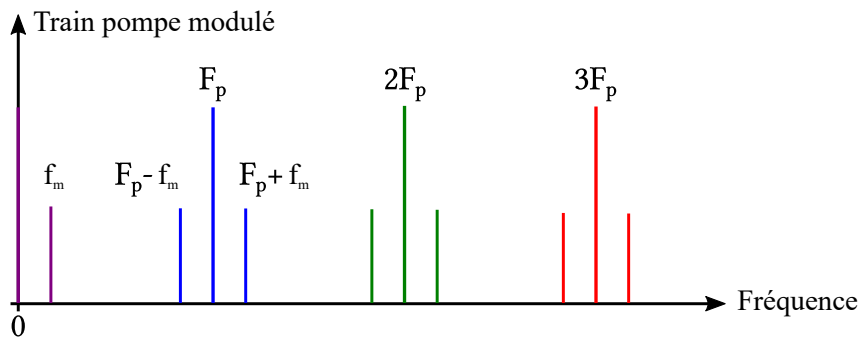


FIGURE 3.5 – Illustration dans l'espace de Fourier du train laser pompe soumis à une modulation sinusoïdale.

### 3.3.2 Réponse de l'échantillon à l'excitation laser

On note  $r_0(t)$  la réponse impulsionnelle de l'échantillon dans le domaine temporel, et  $\tilde{R}_0(f)$  sa réponse dans l'espace de Fourier. Cette dernière peut être écrite arbitrairement de la façon

suivante :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\{r_0(t)\}(f) &= \tilde{R}_0(f) \\ &= R_0(f)e^{j\phi_0} \\ &= X_0(f) + jY_0(f)\end{aligned}\quad (3.23)$$

$R_0$ ,  $\phi_0$ ,  $X_0$  et  $Y_0$  désignent donc respectivement l'intensité, la phase, la partie réelle et la partie imaginaire de la réponse spectrale de l'échantillon. On définit par convention :

$$\begin{aligned}\phi_0(f) &= 2\pi f\tau_0 \\ \tau_0 &\geq 0\end{aligned}\quad (3.24)$$

$r_0(t)$  étant réelle, son spectre de phase est par définition impair et donc :

$$\tilde{R}_0(f) = \tilde{R}_0^*(-f) \quad (3.25)$$

D'où :

$$R_0(f) = R_0(-f) \quad (3.26)$$

$$\phi_0(-f) = -\phi_0(f) \quad (3.27)$$

La réponse de l'échantillon à un train laser est le résultat du produit de convolution, dans le domaine temporel, de sa réponse impulsionnelle avec le train lui-même. Dans l'espace de Fourier, cela revient donc à une multiplication :

$$\begin{aligned}\tilde{R}(f) &= \left\{ \tilde{I}_p(f) \otimes \tilde{M}(f) \right\} R_0(f) \\ &= I_{p0}F_p \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} A_m \delta(f - kF_p) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j\phi_h(kF_p)} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - kF_p - f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p))} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - kF_p + f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p))} \end{array} \right. \quad (3.28)\end{aligned}$$

On observe immédiatement l'échantillonnage de la réponse du matériau qui entraîne la perte de toute l'information pour des fréquences qui ne sont pas de la forme  $f = kF_p \pm f_m$ ,  $k \in \mathbb{Z}$ . L'intérêt de la modulation de l'excitation est ici bien visible : elle permet d'accéder à des informations pour des fréquences autres que les simples harmoniques  $kF_p$  du laser. La réponse échantillonnée du matériau est schématisée en figure 3.6 pour une réponse impulsionnelle de forme arbitraire.

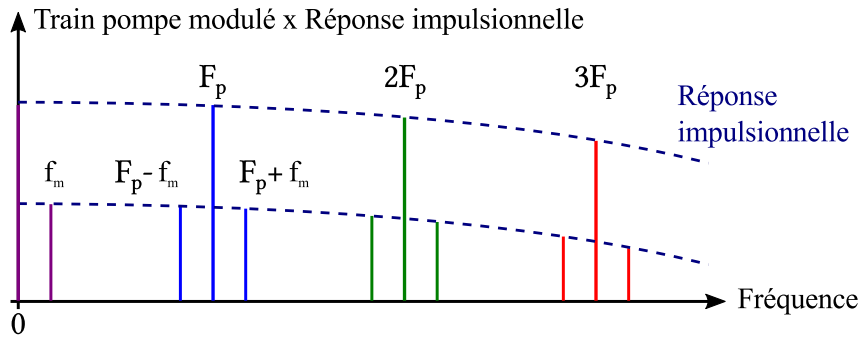


FIGURE 3.6 – Illustration dans l'espace de Fourier du train laser pompe soumis à une modulation sinusoïdale et multiplié par la réponse impulsionnelle arbitraire d'un matériau.

### 3.3.3 Train sonde et signal optique détecté

D'une manière générale, comme pour le train pompe, le train sonde de fréquence de répétition  $F_s$  s'écrit sous la forme :

$$\tilde{I}_s(f) = I_{s0} \cdot F_s \sum_{q=-\infty}^{\infty} \delta(f - qF_s) \quad (3.29)$$

On considère la fréquence sonde telle que  $F_s = F_p - \Delta F$ . On a alors :

$$\tilde{I}_s(f) = I_{s0} \cdot F_s \sum_{q=-\infty}^{\infty} \delta(f - q(F_p - \Delta F)) \quad (3.30)$$

La figure 3.7 illustre le train sonde pour une fréquence de battement entre pompe et sonde de  $\Delta F$ .

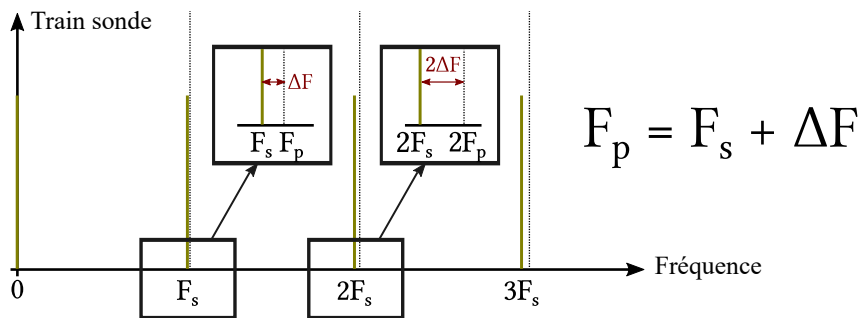


FIGURE 3.7 – Illustration dans l'espace de Fourier du train sonde de fréquence  $F_s = F_p - \Delta F$ .

Par simplicité, on définit la quantité suivante :

$$C = I_{p0} I_{s0} F_p F_s = I_{p0} I_{s0} F_p (F_p - \Delta F) \quad (3.31)$$

Le signal obtenu est alors la convolution dans l'espace de Fourier de l'excitation pompe et de la sonde :

$$\begin{aligned}
\tilde{S} &= \tilde{R}(f) \otimes \tilde{I}(f) \\
&= C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} A_m \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j\phi_h(kF_p)} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p))} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p))} \end{array} \right. \quad (3.32)
\end{aligned}$$

Ceci est donc l'expression générale du signal optique détecté, avant démodulation. Nous allons maintenant exprimer ce signal pour les deux configurations décrites précédemment, homodyne et hétérodyne.

### 3.3.4 Expression du signal détecté

#### 3.3.4.1 Configuration homodyne avec modulation

En configuration homodyne, la fréquence des deux oscillateurs est identique, soit  $\Delta F = 0$ . Le retard entre pompe et sonde est alors réalisé par l'intermédiaire d'une ligne à retard optique. En présence d'une modulation à la fréquence  $f_m$ , l'équation 3.32 se simplifie donc sous la forme :

$$\tilde{S}(f) = C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} A_m \delta(f - (k+q)F_p) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j\phi_h(kF_p)} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p - f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p))} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p + f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p))} \end{array} \right. \quad (3.33)$$

Cette équation est illustrée en figure 3.8. Le signal ne contient de l'information que pour les fréquences  $\pm f_m$  ainsi que la composante au continu. Le signal d'intérêt, en  $f_m$ , est donc la somme des réponses du matériau aux fréquences du type  $kF_p + f_m$ .

Nous allons maintenant décrire ce même signal pour une configuration hétérodyne avec modulation.

#### 3.3.4.2 Configuration hétérodyne avec modulation

En configuration hétérodyne modulation,  $\Delta F \neq 0$  et  $f_m > 0$ . Le signal est donc directement écrit comme :

$$\tilde{S}(f) = C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} A_m \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j\phi_h(kF_p)} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p))} \\ + \frac{B_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p))} \end{array} \right. \quad (3.34)$$

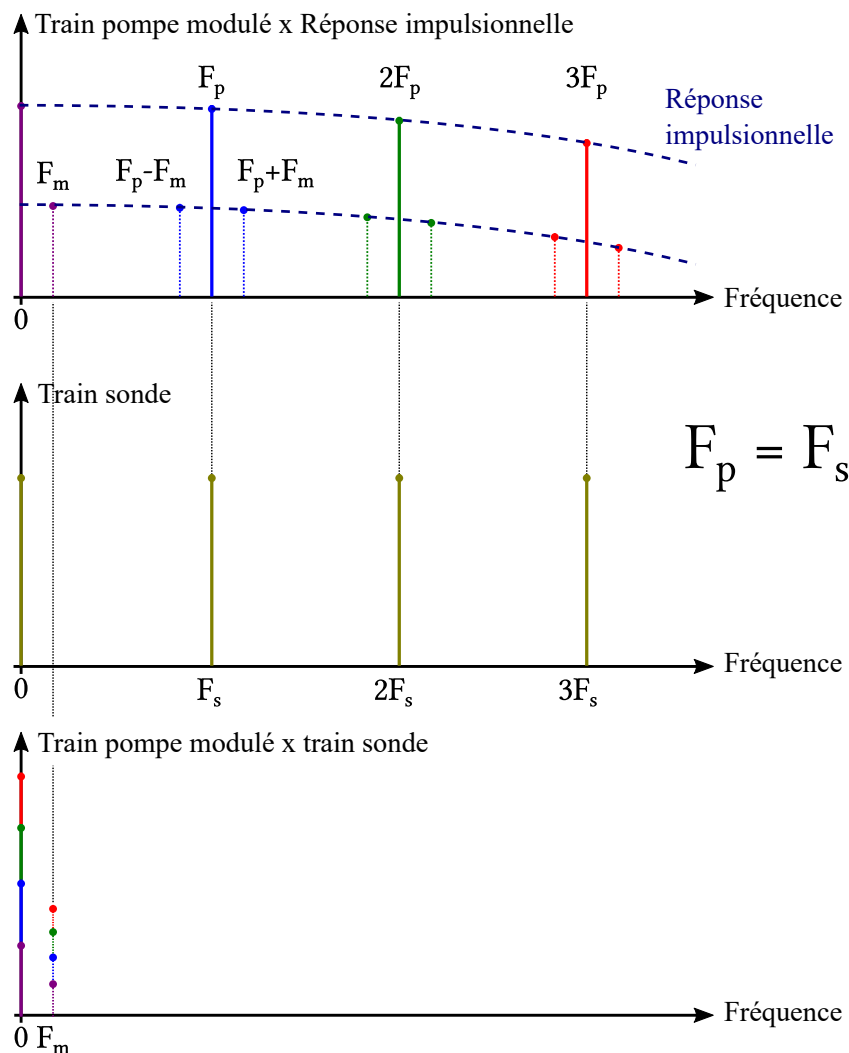


FIGURE 3.8 – Illustration dans l'espace de Fourier de l'échantillonnage optique homodyne.

Ce signal est représenté, dans le domaine de Fourier, en figure 3.9. En comparant les figures 3.8 et 3.9, l'effet de l'hétérodynage est visible immédiatement : le signal centré en  $f_m$  n'est plus la somme des harmoniques de la forme  $kF_p \pm f_m$ . Ces harmoniques sont maintenant espacées chacune de la quantité  $\Delta F$ .

Un zoom, centré sur la bande de base, est disponible en figure 3.10.

En considérant les  $n$  premières harmoniques du laser pompe, le signal centré en  $f_m$  contient donc la réponse du matériau pour toutes les fréquences jusqu'à  $nF_p + f_m$ , et ce dans une bande de largeur  $2n\Delta F$ . Par exemple, en prenant  $F_p = 100\text{MHz}$ ,  $f_m = 1\text{MHz}$ ,  $\Delta F = 1\text{Hz}$  et  $n = 10000$ , la réponse du matériau jusqu'à  $nF_p = 1\text{THz}$  est encodée entre  $f_m - n\Delta F = 0.99\text{MHz}$  et  $f_m + n\Delta F = 1.01\text{MHz}$ , soit une bande fréquentielle de  $20\text{kHz}$  de largeur. Cet effet, pendant spectral de la dilatation temporelle précédemment décrite permet donc d'avoir potentiellement accès à de l'information à très haute fréquence ( $f > \text{GHz}$ ).

### Signal en bande de base

Comme le montre l'équation 3.34, le signal contient de l'information pour toutes les fréquences du type  $(k + q)F_p + q\Delta F \pm f_m$ . Le signal en  $f = 0$  (i.e.  $k = q = 0$ ) contient bien la



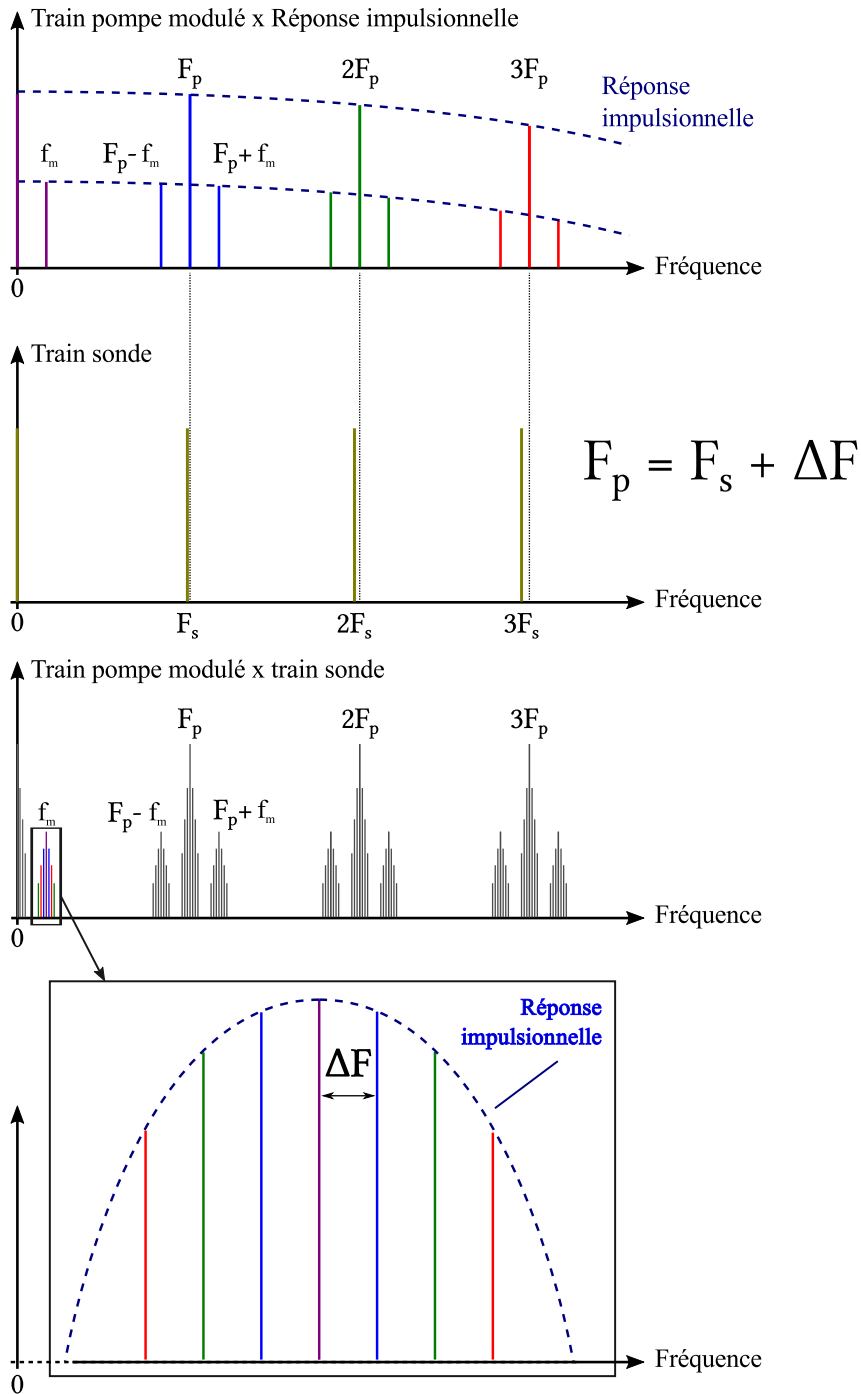


FIGURE 3.9 – Illustration dans l'espace de Fourier de l'échantillonnage optique hétérodyne.

réponse impulsionnelle du matériau en  $f = 0$  :

$$\tilde{S}(f = 0) = A_m C \tilde{R}_0(0) \quad (3.35)$$

L'harmonique suivante, en  $f = \Delta F$  (i.e.  $k = 1, q = -1$ ) contient alors la réponse du matériau en  $F_p$  :

$$\tilde{S}(f = \Delta F) = A_m C \tilde{R}_0(F_p) e^{-j\phi_h(F_p)} \quad (3.36)$$

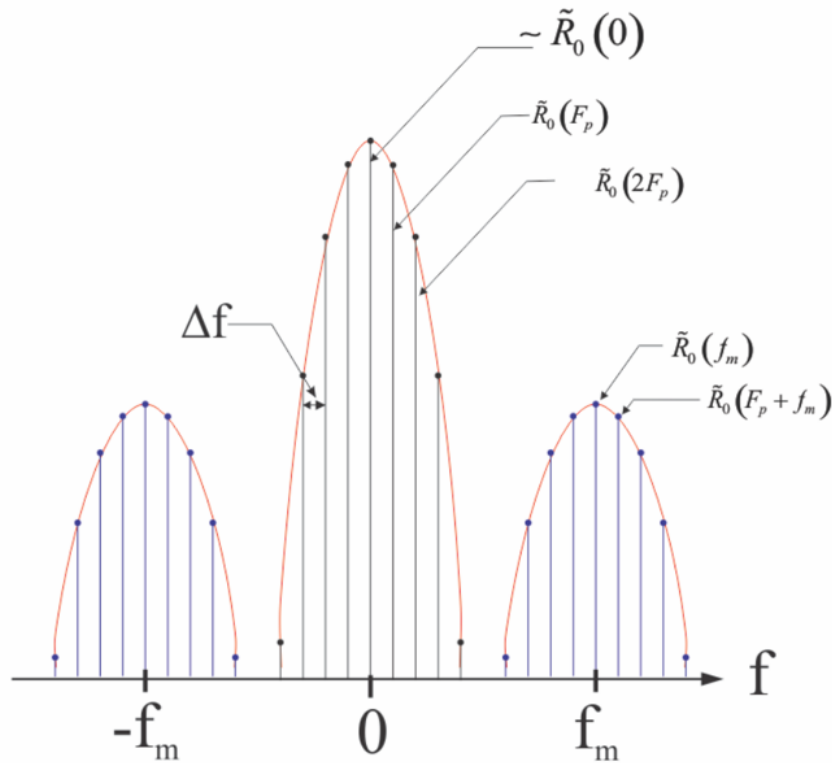


FIGURE 3.10 – Illustration dans l'espace de Fourier de l'échantillonnage optique hétérodyne<sup>30</sup>.

$S(t) = \mathcal{F}^{-1}(\tilde{S}(f))$  étant réel, le signal en  $-\Delta F$  (i.e.  $k = -1, q = 1$ ) est déduit du signal en  $\Delta F$  grâce aux propriétés de la transformée de Fourier :

$$\tilde{S}(f = -\Delta F) = \tilde{S}^*(f = \Delta F) \quad (3.37)$$

$$= \left[ A_m C \tilde{R}_0(F_p) e^{-j\phi_h(F_p)} \right]^* \quad (3.38)$$

Et d'après l'équation 3.25 :

$$\tilde{S}(f = -\Delta F) = C \tilde{R}_0(-F_p) e^{j\phi_h(F_p)} \quad (3.39)$$

### Signal en bande latérale supérieure

Comme le montre l'équation 3.34, le signal en  $f = f_m$  (i.e.  $k = q = 0$ ) contient bien la réponse impulsionnelle du matériau en  $f_m$  :

$$\tilde{S}(f = f_m) = \frac{B_m C}{2} \tilde{R}_0(f_m) e^{j\phi_m} \quad (3.40)$$

De la même manière, le signal en  $f = f_m + \Delta F$  (i.e.  $k = 1$  et  $q = -1$ ) contient la réponse du matériau en  $F_p + f_m$  :

$$\tilde{S}(f = f_m + \Delta F) = \frac{B_m C}{2} \tilde{R}_0(F_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(F_p))} \quad (3.41)$$

Le signal en  $f = f_m - \Delta F$  (i.e.  $k = 1$  et  $q = -1$ ) contient la réponse du matériau en  $F_p - f_m$  :

$$\tilde{S}(f = f_m - \Delta F) = \frac{B_m C}{2} \tilde{R}_0(F_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(F_p))} \quad (3.42)$$

Ainsi, en se référant à la figure 3.6, on peut voir que les intensités (ou modules) de  $\tilde{R}_0(f)$  sont différentes pour les deux fréquences du type  $kF_p + f_m$  et  $kF_p - f_m$ . Ainsi, le lobe spectral centré autour de  $f_m$  n'est pas symétrique. Cette dissymétrie est vérifiable expérimentalement, comme le montre la figure 3.11 qui présente une expérience pompe-sonde sur une couche mince de Germanium avec modulation sinusoïdale de la pompe.

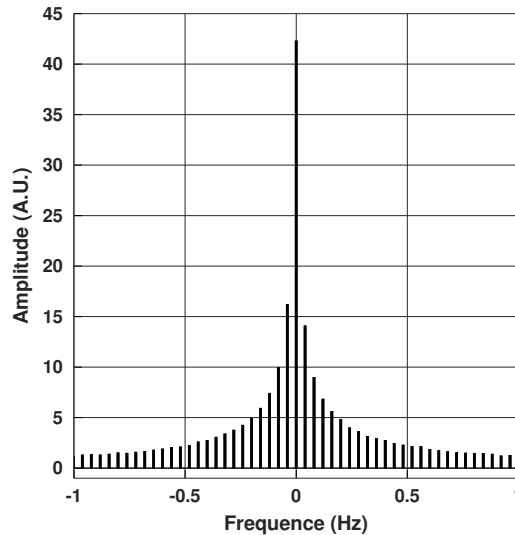


FIGURE 3.11 – Module de la réponse spectrale d'un échantillon de Germanium avec modulation à 9.76 MHz de la pompe pour une fréquence de battement de 0,04 Hz.

Comme expliqué, la modulation est à l'origine de cette dissymétrie car on détecte le signal de la bande latérale supérieure. Le signal en bande de base est celui acquis lorsqu'il n'y a pas de modulation, il est symétrique. Ceci est également vérifié expérimentalement : la figure 3.12 présente le signal en bande de base sur le même échantillon de germanium.

Nous allons maintenant décrire comment reconstruire la réponse spectrale d'un échantillon à partir de cette représentation dans le domaine de Fourier des signaux de thermoréflexance.

### 3.3.5 Reconstruction de la réponse spectrale

De la même manière que le signal temporel est acquis sur une base de temps fixée à  $1/\Delta F$  par l'hétérodynage, puis retranscrit dans sa base de temps réelle  $1/F_p$ , le signal spectral est initialement composé de  $k$  harmoniques séparées chacun par  $\Delta F$ , le signal est donc acquis sur une

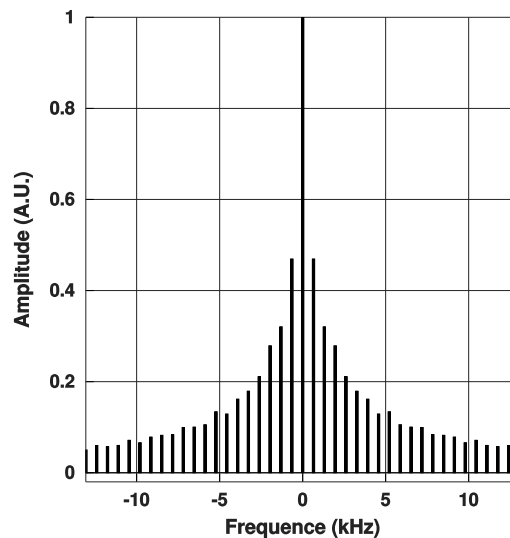


FIGURE 3.12 – Module de la réponse spectrale d'un échantillon de Germanium sans modulation de la pompe pour une fréquence de battement de 653Hz.

plage fréquentielle s'étalant de  $-\frac{k}{2}\Delta F$  à  $\frac{k}{2}\Delta F$ . En réalité, ces harmoniques correspondent aux fréquences du type  $kF_p \pm f_m$ , et la connaissance de ceci permet donc de reconstruire la réponse spectrale dans la base fréquentielle réelle qui s'étend de  $f_m$  à  $kF_p + f_m$ . Cette reconstruction de spectre est illustrée en figure 3.13.

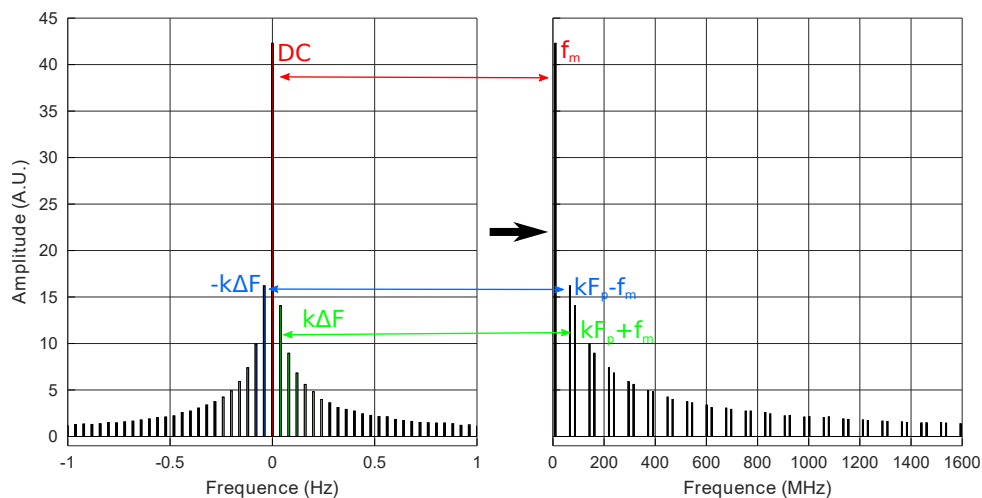


FIGURE 3.13 – Schéma de la reconstruction de la réponse spectrale impulsionnelle d'un échantillon de Germanium. L'acquisition a été réalisée avec les paramètres suivants :  $F_p=76,2\text{MHz}$ ,  $f_m=9,76\text{MHz}$  et  $\Delta f=0,04\text{Hz}$ . A gauche, amplitude spectrale du signal acquis après démodulation par la détection synchrone. A droite, amplitude de la réponse spectrale impulsionnelle reconstruite.

Cette figure, par souci de lisibilité, ne présente que les 40 premières harmoniques du signal, la réponse s'étend en réalité sur plusieurs ordres de grandeur de fréquence, et l'acquisition de celle-ci n'est limitée que par les bruits intrinsèques inhérents à la méthode expérimentale. En pratique, nous pouvons mesurer cette réponse spectrale jusqu'à des fréquences de l'ordre de la centaine de GHz, voire du THz. En répétant l'expérience pour différentes fréquences de modulation, on peut ainsi récupérer l'information pour d'autres fréquences et ainsi obtenir un spectre

qui soit le plus échantillonné possible. La figure 3.14 montre l'amplitude spectrale obtenue avec quatre mesures différentes, pour des fréquences de modulation de 3,76MHz, 5,76MHz, 7,76MHz et 9,76MHz.

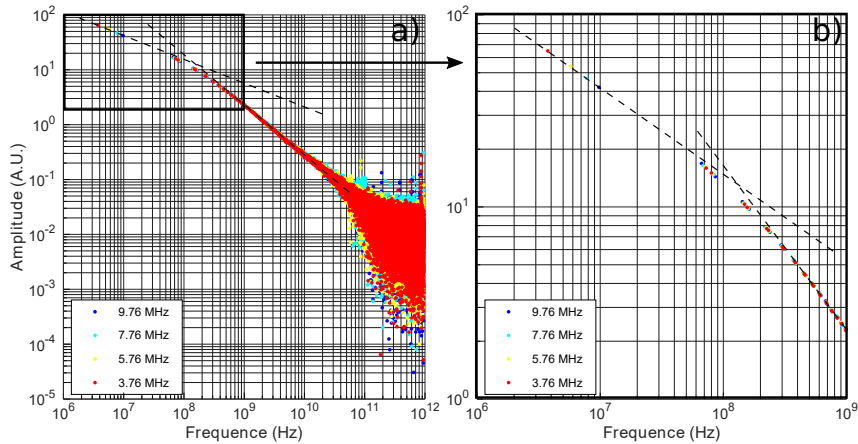


FIGURE 3.14 – Amplitude de la réponse spectrale impulsionnelle reconstruite d'un échantillon de Germanium. Les acquisitions ont été réalisées avec les paramètres suivants :  $F_p=76,2\text{MHz}$ ,  $f_m=3,76\text{MHz}/5,76\text{MHz}/7,76\text{MHz}/9,76\text{MHz}$  et  $\Delta f=0,04\text{Hz}$ . a) Amplitude spectrale reconstruite sur la gamme 1MHz-1THz. b) Zoom sur la gamme 1MHz-1GHz.

On peut noter qu'au delà de 100GHz, le rapport signal sur bruit devient très faible et la réponse est difficilement exploitable, notamment à cause des bruits électroniques liés à la détection et à la démodulation et du bruit intrinsèque des lasers sous forme de jitter à l'intérieur et entre les deux cavités. A l'instar de la phase temporelle, autrement dit le ratio  $V_{in}/V_{out}$ , la phase spectrale est également sensible aux propriétés thermiques. La figure 3.15 montre cette phase reconstruite.

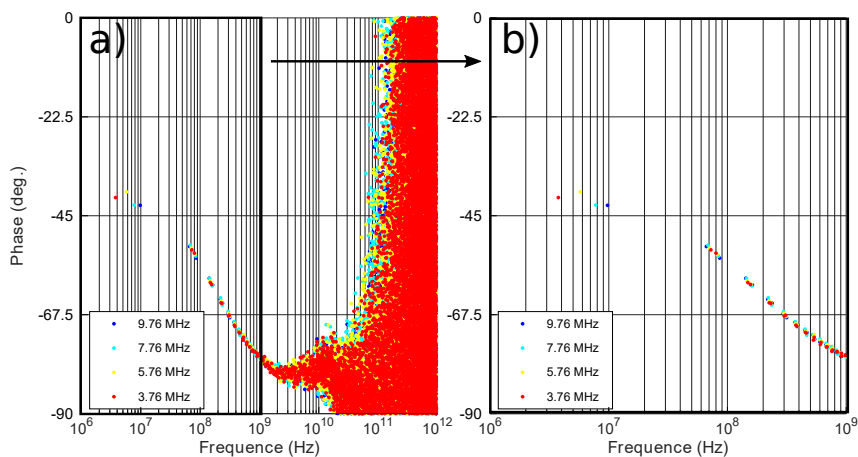


FIGURE 3.15 – Phase de la réponse spectrale impulsionnelle reconstruite d'un échantillon de Germanium. Les acquisitions ont été réalisées avec les paramètres suivants :  $F_p=76,2\text{MHz}$ ,  $f_m=3,76\text{MHz}/5,76\text{MHz}/7,76\text{MHz}/9,76\text{MHz}$  et  $\Delta f=0,04\text{Hz}$ . a) Phase spectrale reconstruite sur la gamme 1MHz-1THz. b) Zoom sur la gamme 1MHz-1GHz.

Comme pour l'amplitude spectrale, au-delà de 100GHz, la phase n'est plus exploitable. En revanche, la reconstruction à basse fréquence (<1GHz) est très bonne et nous verrons par

la suite que l'identification des propriétés thermiques peut se faire directement l'aide de cette phase spectrale.

### 3.3.6 Effet de la démodulation d'amplitude par une détection synchrone

La démodulation permet d'isoler et de récupérer la composante d'un signal multi-fréquentiel à une fréquence voulue. Ceci est, en théorie, effectué en multipliant le signal d'intérêt par deux fonctions sinusoïdales en quadrature de phase à la fréquence souhaitée, ce qui aura pour effet de transférer la composante fréquentielle souhaitée en bande de base. Un filtrage adéquat permet ensuite d'éliminer les composantes parasites dans le signal. Cependant, une détection synchrone numérique multiplie en réalité le signal par un signal carré qui est une somme d'harmoniques sinusoïdales impaires. Ainsi, pour une démodulation à la fréquence  $f$ , le signal démodulé peut potentiellement contenir des informations provenant des signaux parasites aux harmoniques supérieures  $3f$ ,  $5f$ , etc. Nous allons donc voir, dans cette section, le principe de la démodulation, et surtout, de son effet dans le cas d'une démodulation par détection synchrone numérique, ce qui est notre cas.

#### 3.3.6.1 Démodulation d'amplitude par une DS analogique

##### Configuration homodyne

La détection synchrone analogique a pour effet de multiplier le signal optique détecté (éq. 3.33) par deux fonctions sinusoïdales de fréquence  $f_m$  en quadrature de phase créées par l'oscillateur interne de celle-ci. L'expression de l'oscillateur interne sur la première voie  $V_{in}$  a pour expression :

$$l_{in}(t) = A_{LI} \cos(2\pi f_m t + \phi_{LI}) \quad (3.43)$$

$$\phi_{LI}(f) = \phi_{LI} = 2\pi f_m \tau_{LI} \quad (3.44)$$

$$\mathcal{F} \{l_{in}(t)\} (f) = \tilde{L}_{in}(f) = \frac{A_{LI}}{2} \left[ \delta(f - f_m) e^{j\phi_{LI}} + \delta(f + f_m) e^{-j\phi_{LI}} \right] \quad (3.45)$$

La quantité  $\phi_{LI}$  représente le déphasage entre le signal et l'oscillateur interne de la détection synchrone. Ce déphasage est en pratique choisi pour que ces deux signaux soient en phase. Le signal obtenu par multiplication temporelle, donc la convolution dans l'espace de Fourier est le suivant :

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_{LI,in}(f) &= \tilde{S}(f) \otimes \tilde{L}_{in}(f) \\
&= C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
\frac{A_{LI}A_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p - f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
+ \frac{A_{LI}A_m}{2} \delta(f - (k+q)F_p + f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) + \phi_{LI})} \\
+ \frac{A_{LI}B_m}{4} \delta(f - (k+q)F_p - 2f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) + \phi_{LI})} \\
+ \frac{A_{LI}B_m}{4} \delta(f - (k+q)F_p) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
+ \frac{A_{LI}B_m}{4} \delta(f - (k+q)F_p) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
+ \frac{A_{LI}B_m}{4} \delta(f - (k+q)F_p + 2f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) + \phi_{LI})}
\end{array} \right. \quad (3.46)
\end{aligned}$$

Le signal d'intérêt est donc maintenant en bande de base. En considérant que  $f_m < \frac{F_p}{2}$ , le filtrage permettant de ne récupérer que cette composante, il impose donc  $k + q = 0$  et le signal obtenu en sortie de détection synchrone s'écrit donc :

$$\tilde{S}_{LI,in,DC}(0) = \frac{A_{LI}B_mC}{4} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
\tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
+ \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})}
\end{array} \right. \quad (3.47)$$

D'après l'équation 3.18, on a  $\phi_h(kF_p) = 2\pi kF_p\tau_h$ , et par conséquent :

$$\tilde{S}_{LI,in,DC}(0) = \frac{A_{LI}B_mC}{4} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
\tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_{LI} - 2\pi kF_p\tau_h)} \\
+ \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m - \phi_{LI} + 2\pi kF_p\tau_h)}
\end{array} \right. \quad (3.48)$$

On en déduit le signal récupéré sur la seconde voie  $V_{out}$  de la détection synchrone, c'est-à-dire multiplié par une fonction en quadrature de phase avec la première voie :

$$\tilde{S}_{LI,out,DC}(0) = \frac{A_{LI}B_mC}{4} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
\tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_{LI} - 2\pi kF_p\tau_h - \frac{\pi}{2})} \\
+ \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m - \phi_{LI} + 2\pi kF_p\tau_h - \frac{\pi}{2})}
\end{array} \right. \quad (3.49)$$

Les équations 3.48 et 3.49 sont donc les signaux en phase et en quadrature de phase, nommés respectivement  $V_{in}$  et  $V_{out}$ , qui correspondent aux parties réelle et imaginaire de la réponse échantillonnée du matériau.

### Configuration hétérodyne

Comme pour l'échantillonnage homodyne, le signal envoyé dans la détection synchrone est multiplié par l'oscillateur interne sinusoïdal de celle-ci. Le signal obtenu est de la forme :

$$\begin{aligned}
 \tilde{S}_{LI,in}(f) &= \tilde{S}_{PD}(f) \otimes \tilde{L}_{in}(f) \\
 &= C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
 \frac{A_m A_{LI}}{2} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \frac{A_m A_{LI}}{2} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) + \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - 2f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) + \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + 2f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) + \phi_{LI})}
 \end{array} \right.
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

Le filtrage pour ne récupérer que le continu impose  $q = -k$ , et donc :

$$\begin{aligned}
 \tilde{S}_{LI,in}(f) &= C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
 \frac{A_m A_{LI}}{2} \delta(f - k\Delta F - f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \frac{A_m A_{LI}}{2} \delta(f - k\Delta F + f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) + \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - k\Delta F - 2f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) + \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - k\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - k\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \frac{B_m A_{LI}}{4} \delta(f - k\Delta F + 2f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) + \phi_{LI})}
 \end{array} \right.
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

En considérant  $f_m \leq \frac{F_p}{2}$ , le signal centré en 0 est donc :

$$\tilde{S}_{LI,in}(0) = \frac{A_{LI} B_m C}{4} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
 \delta(f - k\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})} \\
 + \delta(f - k\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - \phi_{LI})}
 \end{array} \right. \tag{3.52}$$

Identiquement, le signal obtenu en multipliant par une sinusoïde en quadrature de phase sur la seconde voie s'écrit donc :

$$\tilde{S}_{LI,out}(0) = \frac{A_{LI} B_m C}{4} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l}
 \delta(f - k\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - \phi_{LI} - \frac{\pi}{2})} \\
 + \delta(f - k\Delta F) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - \phi_{LI} - \frac{\pi}{2})}
 \end{array} \right. \tag{3.53}$$

### 3.3.6.2 Démodulation d'amplitude par une DS numérique

En réalité, une détection synchrone numérique haute-fréquence, comme celle utilisée dans les travaux décrits dans ce manuscrit, multiplie le signal en entrée par des signaux carrés en quadrature de phase. Un signal carré étant une somme de sinus d'harmoniques impaires de  $f_m$ , si le signal en entrée contient de l'information à ces fréquences ( $f$ ,  $3f$ ,  $5f$ , etc.), elle sera



présente dans le signal démodulé, ce qui engendrera des erreurs d'interprétation du signal. Nous allons voir dans quels cas cet effet peut se produire.

### Expression de l'oscillateur interne

Un signal carré de rapport cyclique  $\frac{1}{2}$  à la fréquence  $f_m$  a pour expression :

$$l_{square,0}(t) = A_{LI} \sum_{\substack{n=2p-1 \\ p \in \mathbb{Z}}} \frac{1}{n} \sin [2\pi n f_m t + n\phi_{LI}(f)] \quad (3.54)$$

$$\phi_{LI}(f) = \phi_{LI} = 2\pi f_m \tau_{LI} \quad (3.55)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \{l_{square,0}(t)\} (f) &= \tilde{L}_{square,0}(f) \\ &= \frac{A_{LI}}{2} \sum_{\substack{n=2p+1 \\ p \in \mathbb{Z}}} \frac{1}{n} \left[ \delta(f - n f_m) e^{jn\phi_{LI}} + \delta(f + n f_m) e^{-jn\phi_{LI}} \right] \end{aligned} \quad (3.56)$$

La figure 3.16 présente une illustration des premières harmoniques d'un signal carré de rapport cyclique  $\frac{1}{2}$  dans le domaine de Fourier. Comme on peut le voir, ce signal ne présente que des harmoniques impaires, dont l'amplitude décroît en  $\frac{1}{n}$ ,  $n$  étant le numéro de l'harmonique.

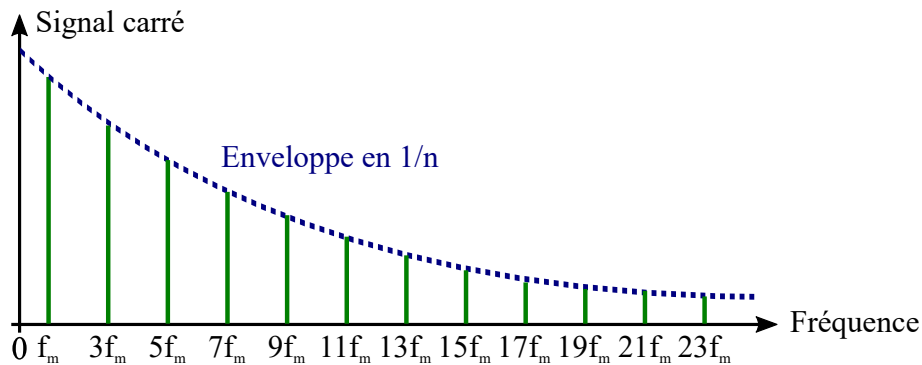


FIGURE 3.16 – Illustration des premières harmoniques d'un signal carré de rapport cyclique  $\frac{1}{2}$  dans le domaine de Fourier.

Cette expression étant symétrique en  $n$ , on la simplifie sous la forme :

$$\tilde{L}_{square,0}(f) = A_{LI} \sum_{\substack{n=2p+1 \\ p \in \mathbb{N}}} \frac{1}{n} \left[ \delta(f - n f_m) e^{jn\phi_{LI}} + \delta(f + n f_m) e^{-jn\phi_{LI}} \right] \quad (3.57)$$

Identiquement, la seconde voie réalise une multiplication par un carré en quadrature de phase, c'est-à-dire déphasé de  $\frac{\pi}{2}$  par rapport à la première voie. Il s'écrit donc :

$$l_{square, \frac{\pi}{2}}(t) = A_{LI} \sum_{\substack{n=2p-1 \\ p \in \mathbb{Z}}} \frac{1}{n} \sin \left[ 2\pi n f_m t + n(\phi_{LI}(f) + \frac{\pi}{2}) \right] \quad (3.58)$$

$$\phi_{LI}(f) = \phi_{LI} = 2\pi f_m \tau_{LI} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \left\{ l_{square, \frac{\pi}{2}}(t) \right\} (f) &= \tilde{L}_{square, \frac{\pi}{2}}(f) \\ &= A_{LI} \sum_{\substack{n=2p+1 \\ p \in \mathbb{N}}} \frac{1}{n} \left[ \delta(f - n f_m) e^{jn(\phi_{LI}(f) + \frac{\pi}{2})} + \delta(f + n f_m) e^{-jn(\phi_{LI}(f) + \frac{\pi}{2})} \right] \end{aligned} \quad (3.60)$$

### Expression du signal démodulé en configuration hétérodyne

Le signal obtenu après convolution sur la première voie est alors donné par :

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{LI, square, 0}(f) &= \tilde{S}(f) \otimes \tilde{L}_{square, 0}(f) \quad (3.61) \\ &= A_{LI} C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \sum_{\substack{n=2p+1 \\ p \in \mathbb{N}}} \\ &\left\{ \begin{aligned} &\frac{A_m}{n} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - n f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) - n\phi_{LI})} \\ &+ \frac{A_m}{n} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + n f_m) \tilde{R}_0(kF_p) e^{-j(\phi_h(kF_p) + n\phi_{LI})} \\ &+ \frac{B_m}{2n} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - (n+1)f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) + n\phi_{LI})} \\ &+ \frac{B_m}{2n} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + (n-1)f_m) \tilde{R}_0(kF_p + f_m) e^{j(\phi_m - \phi_h(kF_p) - n\phi_{LI})} \\ &+ \frac{B_m}{2n} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F - (n-1)f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) - n\phi_{LI})} \\ &+ \frac{B_m}{2n} \delta(f - (k+q)F_p + q\Delta F + (n+1)f_m) \tilde{R}_0(kF_p - f_m) e^{-j(\phi_m + \phi_h(kF_p) + n\phi_{LI})} \end{aligned} \right. \quad (3.62) \end{aligned}$$

On remarque que pour  $n = 1$ , cette équation est identique à l'équation 3.51. Le signal détecté contient bien l'information récupérée à la fréquence  $f_m$ , comme dans le cas d'une démodulation idéale.

### Cas particuliers

Bien que la condition  $n = 1$ , correspondant à l'information spectrale autour de  $n f_m = f_m$ , existe toujours, il y a d'autres possibilités. Les conditions d'existence d'un signal au continu sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} -(k+q)F_p + q\Delta F - nf_m = 0 \\ -(k+q)F_p + q\Delta F + nf_m = 0 \\ -(k+q)F_p + q\Delta F - (n+1)f_m = 0 \\ -(k+q)F_p + q\Delta F + (n+1)f_m = 0 \\ -(k+q)F_p + q\Delta F - (n-1)f_m = 0 \\ -(k+q)F_p + q\Delta F + (n-1)f_m = 0 \end{array} \right. , \forall k, q \in \mathbb{Z} \text{ et } \forall n \text{ tel que } n = 2p + 1, p \in \mathbb{N} \quad (3.63)$$

Soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} -kF_p - nf_m = 0 \\ -kF_p + nf_m = 0 \\ -kF_p - (n+1)f_m = 0 \\ -kF_p + (n+1)f_m = 0 \\ -kF_p - (n-1)f_m = 0 \\ -kF_p + (n-1)f_m = 0 \end{array} \right. , \forall k \in \mathbb{Z} \text{ et } \forall n \text{ tel que } n = 2p + 1, p \in \mathbb{N} \quad (3.64)$$

Et donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_m = \left| \frac{k}{n} \right| F_p \\ f_m = \left| \frac{k}{n+1} \right| F_p \\ f_m = \left| \frac{k}{n-1} \right| F_p \end{array} \right. , \forall k \in \mathbb{Z} \text{ et } \forall n \text{ tel que } n = 2p + 1, p \in \mathbb{N} \quad (3.65)$$

Ces trois conditions sont équivalentes et peuvent être réunies sous la forme :

$$nf_m = kF_p, \forall k, n \in \mathbb{N} \quad (3.66)$$

La fréquence de l'oscillateur pompe étant fixée, toutes les fréquences de modulation satisfaisant la condition ci-dessus (éq. 3.66) engendreront des composantes dans le signal aux fréquences harmoniques de  $f_m$  qui seront donc démodulées. Expérimentalement, il conviendra donc d'éviter les fréquences qui vérifient cette condition. La figure 3.17 présente un schéma descriptif de cet effet dans deux cas : lorsque la fréquence de modulation ne satisfait pas la condition 3.66, et lorsqu'elle la remplit.

Lorsque  $nf_m = kF_p$ , le signal optique détecté contient alors de l'information autour de la fréquence  $5f_m = F_p - f_m$  qui sera effectivement ramenée au continu et sera donc présente

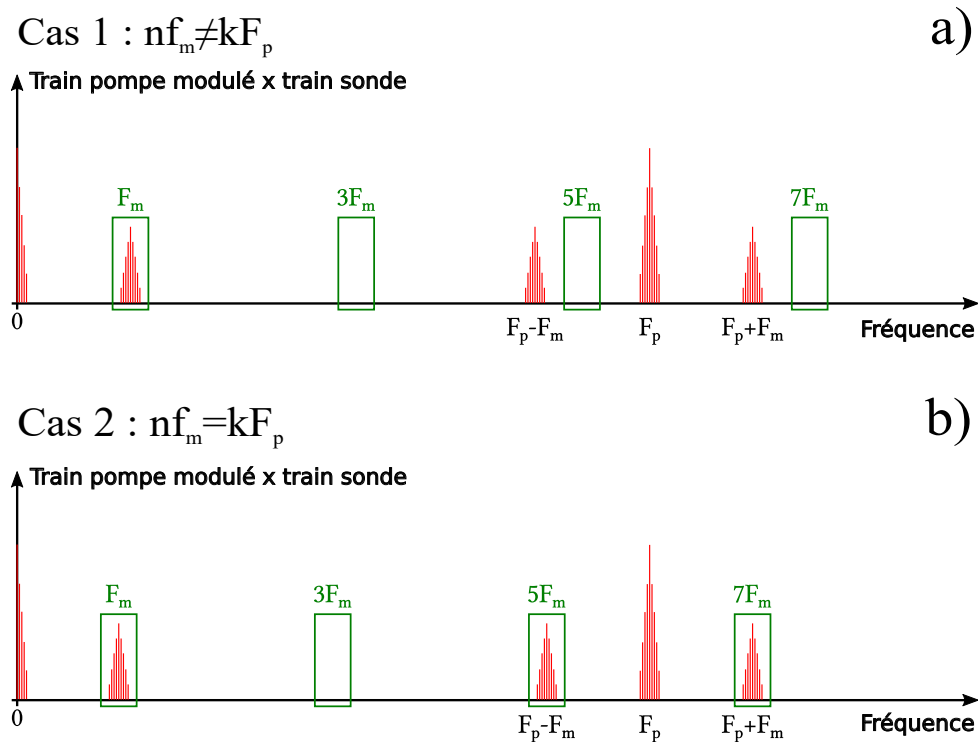


FIGURE 3.17 – a)  $f_m$  ne satisfait pas la condition  $nf_m = kF_p$ . b)  $f_m$  est telle que  $6f_m = F_p$ .

dans le signal démodulé. Un signal carré ayant son intensité décroissante en  $\frac{1}{n}$  avec le nombre d'harmoniques, cet effet est négligeable pour des fréquences de modulation très faibles devant la fréquence de répétition du laser pompe. En revanche, dans le cas  $6f_m = F_p$  décrit en figure 3.17, l'intensité du signal présent à  $5f_m$  sera seulement 5 fois inférieure, et contribuera à environ 20% du signal final.

### Preuve expérimentale

Cet effet a été observé et démontré expérimentalement. Les figures 3.18 et 3.19 présentent respectivement la partie réelle (ou première voie de la détection synchrone) et la partie imaginaire (ou seconde voie de la détection synchrone) enregistrées pour trois fréquences de modulation différentes sur un échantillon d'InGaAs.

Pour une modulation à 9,76MHz, le signal obtenu peut être optimisé et permet de retrouver la conductivité thermique de l'InGaAs, identique à celle trouvée dans la littérature. En revanche, pour une fréquence de modulation de  $f_m = 7.620000004MHz = \frac{F_p}{10}$ , qui est exactement un dixième de la fréquence du laser pompe, le signal obtenu n'est pas celui attendu pour cette fréquence car contient également la réponse aux harmoniques supérieures et ne peut donc pas être interprété directement et ne permet pas d'extraire de valeur pour les propriétés thermiques recherchées.

Pour une fréquence de modulation d'exactly 7,62MHz, soit 4mHz d'écart avec le dixième de  $F_p$ , on peut observer un offset non négligeable sur la partie réelle comme la partie imaginaire, conduisant également à un signal qui contient, comme dans le cas précédent, de l'information relative aux harmoniques supérieures. Ceci peut être expliqué par la bande passante

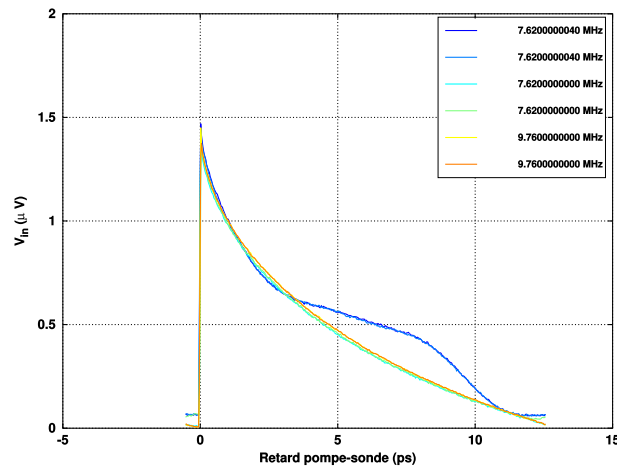


FIGURE 3.18 – Partie réelle du signal mesuré sur un échantillon d’InGaAs pour trois fréquences de modulation : 9,76MHz, 7,62MHz et 7,620000004MHz

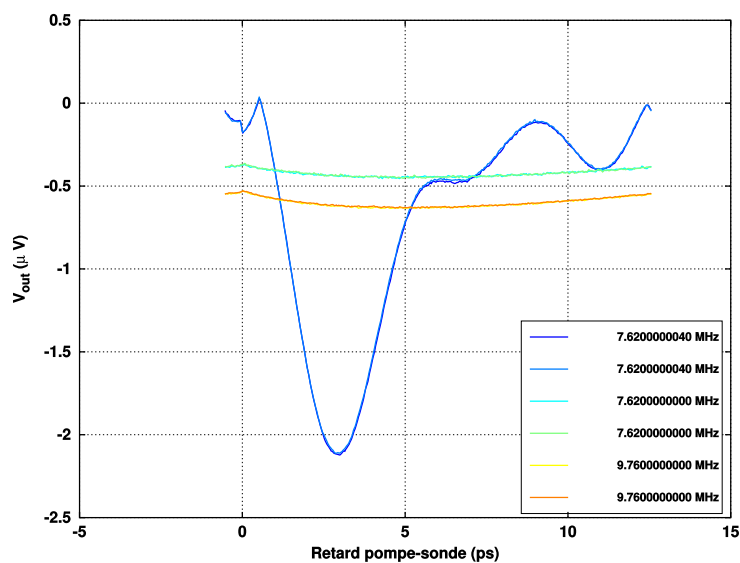


FIGURE 3.19 – Partie réelle du signal mesuré sur un échantillon d’InGaAs pour trois fréquences de modulation : 9,76MHz, 7,62MHz et 7,620000004MHz

du filtre de la détection synchrone. Ces mesures ont été réalisées avec une constante de temps  $\tau_{\text{filtre}} = 30\mu\text{s}$ , soit une fréquence de coupure de 30kHz. Ainsi, le signal à 4mHz est inclus dans cette bande passante et ne sera filtré que partiellement.

Il convient donc, pour s’affranchir de toute erreur possible d’interprétation du signal, d’éviter les fréquences vérifiant  $n f_m = k F_p$  et de s’en éloigner d’au minimum la bande passante du filtre de la détection synchrone, généralement de l’ordre du kHz jusqu’à quelques centaines de kHz.

### 3.3.7 Conclusion

Dans cette section, l’ensemble des équations décrivant les signaux de thermoréfectance, et notamment leur acquisition et leur démodulation, ont été décrites. L’expression du signal optique détecté, dans les configurations homodyne et hétérodyne, a permis de décrire l’équivalence entre les signaux temporels classiquement acquis par la thermoréfectance, et le signal tel

que nous le représenterons dans la suite, dans le domaine spectral de Fourier. En configuration hétérodyne, le signal étant acquis dans une base fréquentielle (ou temporelle) différente de la base réelle, le procédé de reconstruction de la réponse spectrale d'un échantillon a été décrit. Enfin, nous avons également pu montrer que l'utilisation d'une détection synchrone numérique, ce qui est le cas dans la plupart des bancs expérimentaux de thermoréfectance, peut engendrer un biais important dans le signal final à cause de la contribution d'harmoniques supérieures non souhaitées, et nous avons détaillé le critère qui permet de s'affranchir de ce biais en choisissant judicieusement la fréquence de modulation.

La reconstruction de la réponse spectrale, et plus particulièrement de sa phase, est intéressante pour l'étude de la superdiffusion dans les alliages. En effet, les précédents travaux sur la transition balistique-diffusive ont évoqué la possibilité que la dépendance fréquentielle de la conductivité thermique soit un biais de modélisation et non d'expérience. Cependant, la procédure expérimentale de ces travaux consiste en l'acquisition de signaux temporels pour différentes fréquences de modulation, de les analyser séparément à l'aide d'un modèle basé sur la dynamique de Lévy pondérée, et de montrer ainsi l'absence de dépendance fréquentielle. Nous proposons ici une approche différente et nouvelle pour parvenir à ce résultat. Au lieu d'analyser séparément différentes mesures pour plusieurs fréquences, nous reconstruisons directement la réponse spectrale d'un échantillon, et analysons celle-ci dans son intégralité pour obtenir les propriétés thermiques d'un matériau. La thermoréfectance pompe-sonde est particulièrement adaptée à ce type de mesures, de par la gamme fréquentielle qu'elle couvre, et permet en outre d'observer des effets thermiques à très haute fréquence ( $>10\text{GHz}$ ) et peut ainsi aider à conduire à une meilleure analyse des phénomènes transitoires dans des échantillons de très faible épaisseur ou dans les transducteurs, qui présentent des temps caractéristiques de thermalisation extrêmement courts. En outre, les seules mesures auxquelles a été appliqué un modèle intégrant la superdiffusion sont dans la gamme  $1\text{MHz}-10\text{MHz}$ . Or, nous avons pu le voir précédemment, la superdiffusion apparaît dans une gamme spectrale bien plus large ( $1\text{MHz}-10\text{GHz}$ ), et notre approche permet donc d'étudier la superdiffusion sur toute son étendue, temporelle ou spectrale. La prochaine partie s'intéressera donc à l'analyse par un modèle intégrant la super diffusion de trois matériaux, le germanium, le GaAs et l'InGaAs.

## 3.4 Observation et étude expérimentale de la superdiffusion

### 3.4.1 Mesure de la conductivité thermique par un modèle diffusif

Les premiers travaux sur le transport thermique, et plus spécifiquement la transition balistique-diffusive dans les alliages remontent à 2007 et montrent une chute de la conductivité thermique de l'ordre de 50% dans l'InGaAs sur la plage  $0,1-10\text{MHz}$ <sup>67</sup>. Cette dépendance, sans fondement physique, a été en premier lieu imputée à l'impossibilité pour la TDTR de mesurer la contribution des phonons avec des libres parcours moyens de l'ordre, ou supérieurs, à la longueur de pénétration thermique de l'expérience, elle-même liée à la fréquence de modulation de l'excitation. En réalité, les alliages présentent une transition non-instantanée entre les ré-

gimes diffusif et balistique, ce phénomène étant généralement appelé superdiffusion ou régime quasi-balistique. L'objet de ce chapitre étant l'observation de ce régime particulier, la première étape a été de montrer expérimentalement cette dépendance en fréquence de la conductivité thermique. La conductivité thermique de l'InGaAs, du GaAs ainsi que celle du germanium, ont été ainsi mesurées sur la plage 0,5-20MHz selon la méthode décrite dans le premier chapitre. Les résultats sont présentés en figure 3.20.

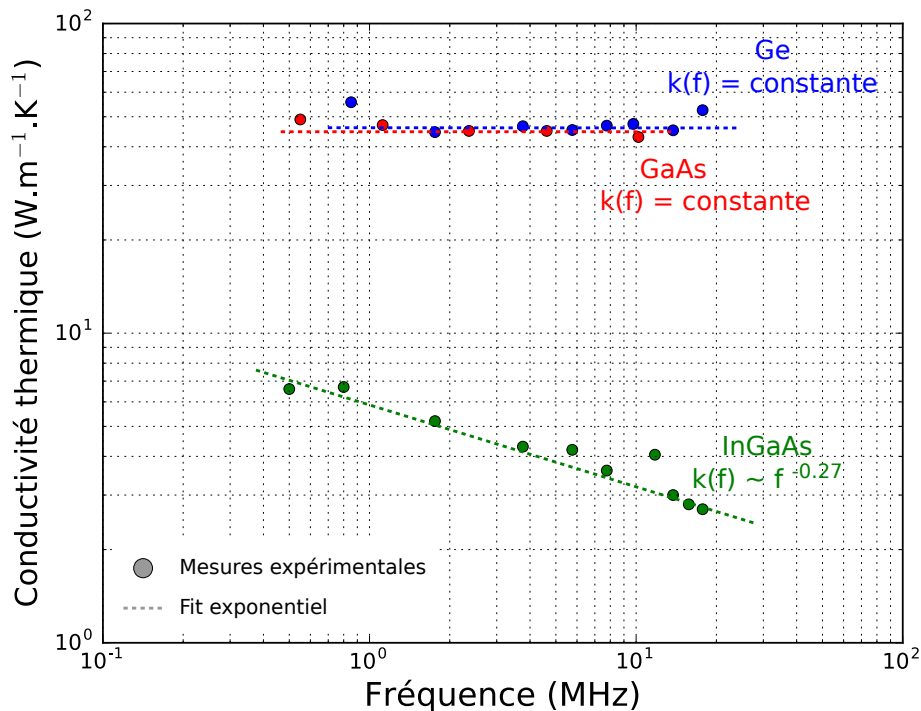


FIGURE 3.20 – Conductivité thermique identifiée en fonction de la fréquence sur des échantillons d'In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As (vert), de GaAs (rouge) et de germanium (bleu). Les points représentent les mesures, les lignes pointillées sont des ajustements par une loi de puissance.

Le germanium, en tant que cristal pur, présente théoriquement une transition quasi-balistique progressive et continue masquée par le transducteur et donc difficile à observer expérimentalement. Ainsi, les mesures TDTR sur la gamme 0,8kHz-20MHz montrent une conductivité thermique constante sur la plage étudiée. De même, aucune dépendance sur la plage 0,55-10MHz n'a été observée dans le GaAs<sup>90</sup>. L'InGaAs, en revanche, dévoile une forte dépendance, de  $6,7W.m^{-1}.K^{-1}$  pour 550 kHz à  $2,7W.m^{-1}.K^{-1}$  pour 19,76MHz, identique à celle précédemment rapportée<sup>67,80,90</sup>. Ces résultats indiquent donc la présence de superdiffusion dans l'InGaAs ainsi que d'effets balistiques presque négligeables dans le GaAs. Dans la partie suivante, nous appliquerons donc le modèle de Lévy pondéré aux mesures présentées ici et représentées dans le domaine fréquentiel selon la méthode décrite dans la section précédente.

### 3.4.2 Protocole expérimental

L'objectif étant de vérifier la présence, ou non, de superdiffusion dans différents matériaux (Ge, GaAs, InGaAs), nous avons dans un premier temps reconstitué la réponse spectrale, et plus particulièrement la phase, de chaque matériau. Dans un second temps, une optimisation à deux

paramètres (Conductivité thermique, résistance d'interface) avec un modèle purement diffusif, identique à celui utilisé au chapitre 1, a été appliquée aux phases spectrales reconstruites. Enfin, une optimisation à quatre paramètres (Conductivité thermique  $\lambda_X$ , résistance d'interface  $R_{Al/X}$ , exposant superdiffusif  $\alpha$ , longueur de transition balistique-diffusive  $u_{BD}$ ) basée sur un modèle utilisant la dynamique de Lévy pondérée, c'est-à-dire intégrant la superdiffusion, a été appliquée aux mêmes résultats. Pour les échantillons ne présentant pas de comportement superdiffusif en théorie, les deux modèles doivent converger et donner des valeurs identiques pour les deux paramètres communs. En cas de présence de superdiffusion, un modèle purement diffusif n'est pas en mesure de décrire correctement la phase spectrale du matériau testé et ne peut ainsi permettre d'identifier des valeurs cohérentes et avec une signification physique.

### 3.4.3 Résultats expérimentaux

Comme expliqué précédemment, le germanium ne présente pas de comportement superdiffusif. La figure 3.21 montre la phase spectrale reconstruite d'un échantillon de germanium, à laquelle sont superposés deux optimisations, l'une avec un modèle diffusif classique, et l'autre avec un modèle de Lévy pondéré.

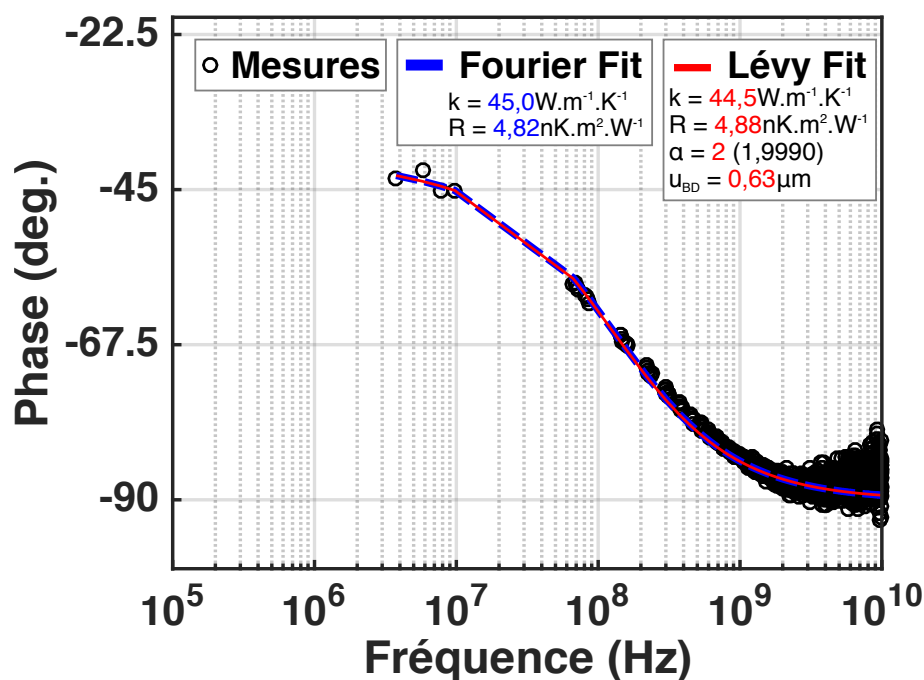


FIGURE 3.21 – En noir, phase spectrale mesurée en fonction de la fréquence sur un échantillon de germanium. En bleu, meilleur ajustement obtenu avec un modèle purement diffusif. En rouge, meilleur ajustement obtenu avec un modèle de Lévy pondéré, intégrant la superdiffusion.

Le modèle de Lévy pondéré converge naturellement vers  $\alpha = 2$  pour l'exposant caractérisant la dimension de la superdiffusion, témoignant ainsi d'une dynamique purement diffusif. Dans le cas  $\alpha = 2$ , la longueur de transition  $u_{BD}$  n'a plus de signification et sa valeur n'est donc pas significative. Les valeurs identifiées sont marginalement différentes pour les deux modèles, avec une conductivité thermique de  $45W.m^{-1}.K^{-1}$  et  $44,5W.m^{-1}.K^{-1}$  respectivement pour



les modèles de Fourier et de Lévy. Les résistances d'interface identifiées sont également très proche, avec  $4,82nK.m^2.W^{-1}$  et  $4,88nK.m^2.W^{-1}$  respectivement pour les modèles diffusif et superdiffusif. Enfin, ces valeurs identifiées sont également extrêmement proches des valeurs obtenues sur les signaux temporels optimisés séparément pour chaque fréquence de modulation dans la gamme 1-20MHz. Ce résultat identique pour les deux méthodes permet donc de valider la pertinence d'utiliser la phase spectrale d'un échantillon afin d'identifier des propriétés thermiques, et indique en outre la capacité du modèle basé sur la dynamique de Lévy pondérée à décrire un échantillon ne présentant pas de transition balistique-diffusive.

Identiquement au germanium, le GaAs montre une dépendance fréquentielle de sa conductivité thermique négligeable, et l'on s'attend ainsi à ce qu'un modèle de Fourier décrive sa dynamique thermique correctement. La figure 3.22 montre la phase spectrale mesurée et reconstituée de l'échantillon de GaAs, ainsi que les deux optimisations avec les modèles précédemment décrits.

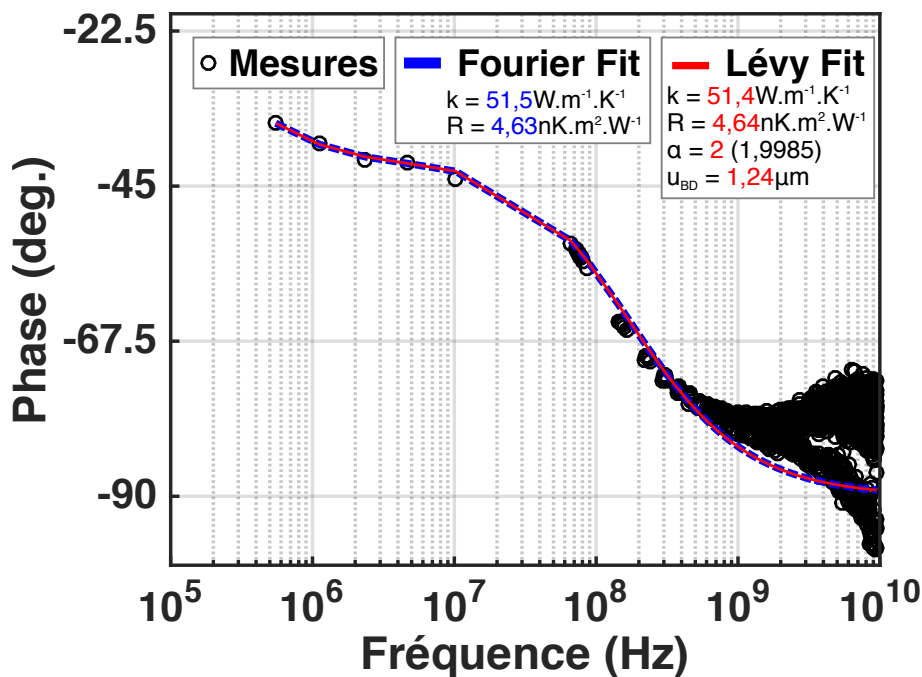


FIGURE 3.22 – En noir, phase spectrale mesurée en fonction de la fréquence sur un échantillon de GaAs. En bleu, meilleur ajustement obtenu avec un modèle purement diffusif. En rouge, meilleur ajustement obtenu avec un modèle de Lévy pondéré, intégrant la superdiffusion.

Les deux modèles convergent vers les mêmes valeurs, à savoir  $51,5W.m^{-1}.K^{-1}$  pour la conductivité thermique  $\lambda_{GaAs}$  et  $4,64nK.m^2.W^{-1}$  pour la résistance d'interface  $R_{Al/GaAs}$ . La convergence du modèle de Lévy pondéré vers l'exposant  $\alpha = 2$  indique clairement l'absence de transition balistique-diffusive dans cet alliage, ce qui confirme les observations ci-avant, à savoir la dépendance fréquentielle de la conductivité thermique négligeable observée expérimentalement, de même que les calculs théoriques précédemment décrits<sup>90</sup>. Comme pour le germanium, cette valeur est également cohérente avec les valeurs obtenues à partir des signaux temporels pour différentes fréquences de modulation dans la gamme 500kHz-10MHz, validant de ce fait une nouvelle fois l'utilisation d'un modèle généralisé tenant compte de la superdiffusion. On peut noter la présence d'un biais pour les hautes fréquences (>1GHz), les deux modèles mon-

trant une phase tendant vers  $-90^\circ$ , tandis que la mesure expérimentale voit sa phase remonter au delà d'un GHz. Ce biais provient du temps de thermalisation du transducteur d'aluminium qui n'est pas pris en compte dans cette optimisation, et sera décrit dans la section suivante.

Le dernier alliage étudié est l'InGaAs, dans lequel les calculs théoriques<sup>80</sup> et nos observations expérimentales ont montré une dépendance fréquentielle de la conductivité thermique sur la plage 500kHz-20MHz, preuve de l'échec d'un modèle diffusif à prédire le transport dans cet alliage et donc de la présence d'une transition balistique-diffusive marquée. La figure 3.23 montre la phase spectrale enregistrée ainsi que les deux optimisations effectuées sur ce signal.

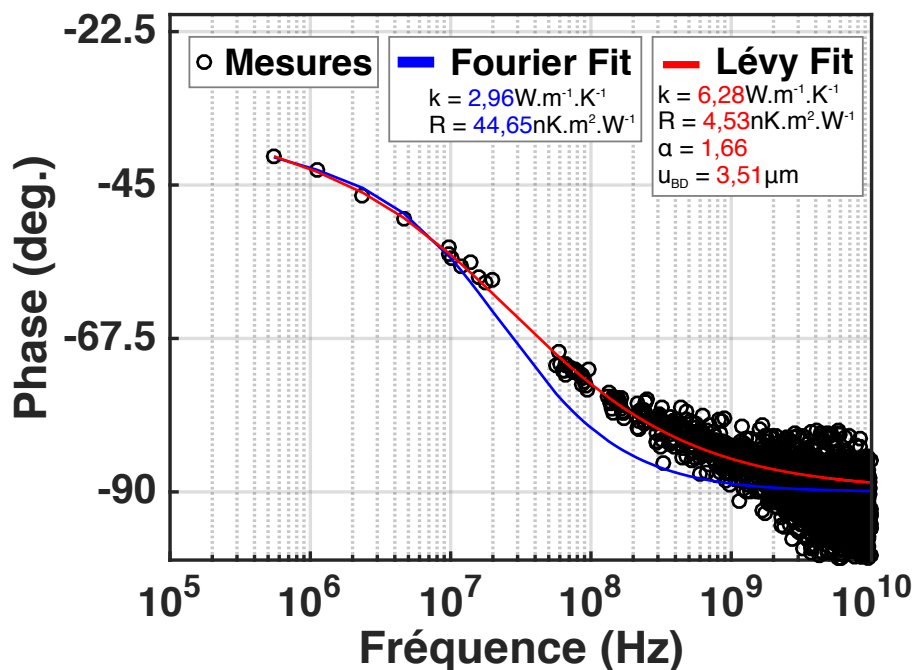


FIGURE 3.23 – En noir, phase spectrale mesurée en fonction de la fréquence sur un échantillon d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . En bleu, meilleur ajustement obtenu avec un modèle purement diffusif. En rouge, meilleur ajustement obtenu avec un modèle de Lévy pondéré, intégrant la superdiffusion.

On observe immédiatement l'incapacité du modèle de Fourier à décrire la dynamique fréquentielle de l'échantillon, la meilleure optimisation donnant les valeurs de  $2,96 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la conductivité thermique de l'InGaAs et  $44,7 \text{ nK.m}^2.\text{W}^{-1}$  pour la résistance d'interface  $R_{Al/InGaAs}$ . La conductivité thermique identifiée est 50% inférieure à la valeur attendue, et la résistance thermique d'interface est environ 10 fois supérieure à la valeur attendue pour une interface métal/semi-conducteur de ce type. A l'inverse, le modèle de Lévy pondéré fournit les valeurs de  $6,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $\lambda_{InGaAs}$ ,  $4,5 \text{ nK.m}^2.\text{W}^{-1}$  pour  $R_{Al/InGaAs}$ , 1,66 pour  $\alpha$  et  $3,51 \mu\text{m}$  pour  $u_{BD}$ , qui sont très proches des valeurs précédemment rapportées dans la littérature<sup>80,90</sup>. Ce résultat confirme donc la présence d'un comportement superdiffusif dans l'InGaAs et valide le modèle de Lévy pondéré pour sa description. En outre, cette méthode basée sur la phase spectrale plutôt que les signaux temporels permet d'éviter tout biais possible en appliquant un modèle de Fourier, étant donné l'incapacité de ce dernier à décrire correctement la phase spectrale. Dans le cas des signaux temporels, il existe presque toujours un couple de paramètres pour un modèle diffusif pouvant optimiser une mesure expérimentale, conduisant à l'observation d'une dépendance fréquentielle de la conductivité thermique n'ayant pas d'ori-

gine physique. Ainsi, cette méthode fréquentielle d'optimisation de propriétés thermiques est robuste et fournit pour les trois échantillons étudiés des valeurs très proches de celles rapportées dans la littérature et identifiées sur des signaux temporels. En outre, elle permet d'identifier ces propriétés sur une large gamme de fréquence (1MHz-100GHz), appropriée pour l'étude de la superdiffusion, et présente l'avantage d'éliminer toute possibilité d'identifier des valeurs erronées en appliquant un modèle diffusif inadapté.

Enfin, comme il a été brièvement mentionné précédemment, la possibilité pour cette méthode de récupérer des signaux à très haute fréquence (>GHz), correspondant temporellement à des temps très courts, inférieurs à la picoseconde, elle permet également d'observer les effets thermiques ultra-rapides dans le transducteur qui seront décrits dans la partie suivante.

### **3.5 Ouverture : effets thermiques transitoires ultra-rapides dans le transducteur**

Le transducteur, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, est une couche métallique choisie en fonction de la longueur d'onde de l'excitation optique afin de maximiser l'absorption de cette dernière dans l'échantillon. De par sa nature métallique, le transducteur présente généralement une conductivité thermique très élevée, celle de l'aluminium s'élevant au minimum à  $180W.m^{-1}.K^{-1}$ . Ainsi, le transport thermique dans cette couche de faible épaisseur et de grande conductivité thermique est ultra-rapide, avec des temps caractéristiques de l'ordre de quelques picosecondes à quelques dizaines de picosecondes. Par conséquent, les modèles thermiques utilisés pour ajuster les paramètres expérimentaux et extraire les propriétés thermiques souhaitées considèrent presque toujours cette couche comme instantanément thermalisée, et n'est alors plus qu'un réservoir de chaleur qui transfère son énergie vers le matériau d'intérêt situé en-dessous. Pour des expériences de thermoréflexance classiques dont la résolution temporelle est de l'ordre du temps caractéristique de diffusion dans le transducteur, cette approximation est justifiée et permet effectivement de mesurer des propriétés thermiques sans biais de modélisation. En revanche, notre méthode de mesure de réponse spectrale présente une résolution supérieure aux méthodes classiques, et le signal mesuré à des fréquences supérieures à la dizaine de GHz contient nécessairement des informations sur la thermalisation du transducteur.

Les deux modèles, diffusif et prenant en compte les effets quasi-balistiques, décrits dans ce manuscrit se comportent identiquement à haute fréquence (i.e. aux temps courts), lorsque que l'on considère le transducteur instantanément thermalisé, comme le montre la figure 3.24b. La phase de la réponse spectrale tend vers  $-90^\circ$  à haute-fréquence, caractéristique d'un réservoir d'énergie. A l'inverse, un milieu semi-infini ne présente plus de déphasage entre la réponse et l'excitation thermique, et voit par conséquent sa phase tendre vers  $0^\circ$ , ce qui est visible aux basses fréquences en figure 3.24b.

La figure 3.25 montre l'ajustement, montré dans la section précédente, par un modèle de Fourier sur les mesures effectuées sur un échantillon de GaAs sur la gamme fréquentielle 500kHz-50GHz. On peut voir que l'ajustement est bon jusqu'à environ 500MHz. Au-delà, la

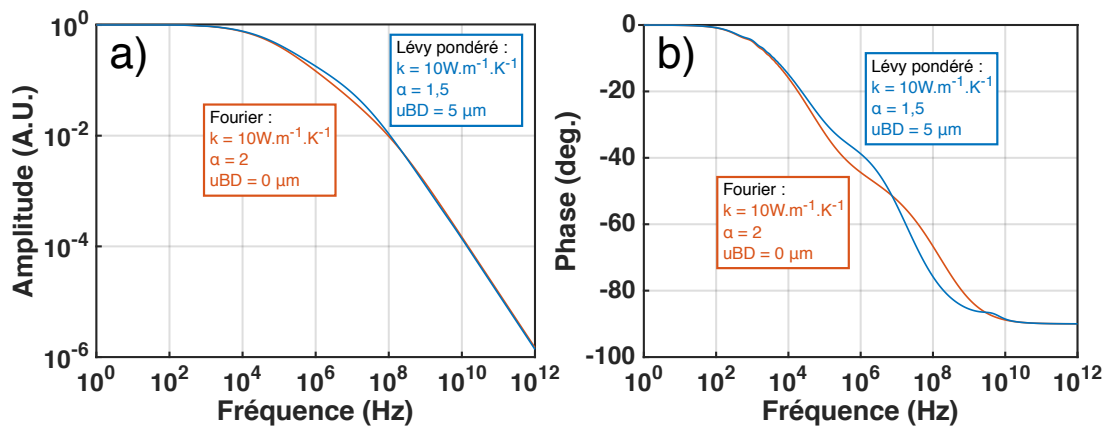


FIGURE 3.24 – (a) Amplitude spectrale calculée avec les modèles de Fourier et de Lévy pondéré d'un substrat semi-infini surmonté d'un transducteur d'aluminium de 70nm. (b) Phase spectrale calculée avec les modèles de Fourier et de Lévy pondéré d'un substrat semi-infini surmonté d'un transducteur d'aluminium de 70nm.

phase mesurée expérimentalement augmente, tandis que le modèle voit sa phase tendre vers  $-90^\circ$ , caractéristique du transducteur thermalisé.

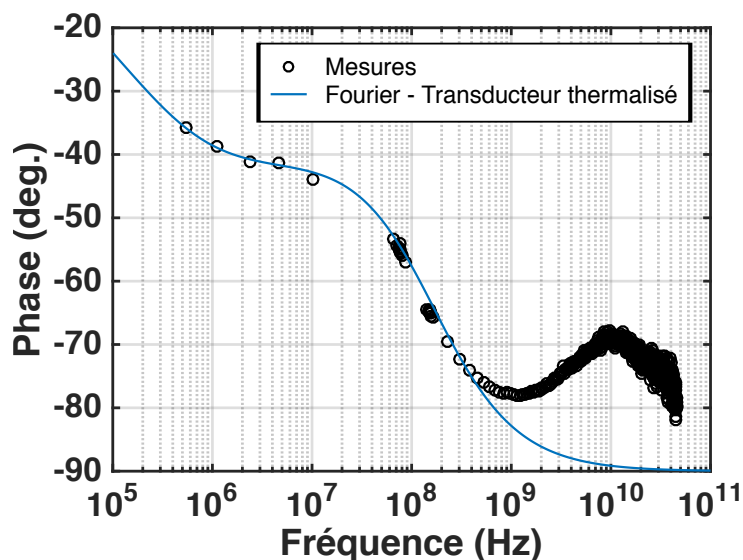


FIGURE 3.25 – En noir, phase spectrale mesurée sur un échantillon de GaAs. En bleu, meilleur ajustement par un modèle de Fourier avec un transducteur thermalisé instantanément.

La figure 3.26 montre la phase spectrale calculée pour un échantillon de GaAs surmonté d'un transducteur de 89nm d'aluminium, à l'aide d'un modèle diffusif et dans deux cas : le transducteur est thermalisé entièrement et instantanément, et le transducteur n'est pas thermalisé instantanément.

On voit immédiatement que la prise en compte des effets thermiques transitoires dans le transducteur reproduit cette remontée de la phase au-delà du GHz observée expérimentalement. Maintenant, la figure 3.27 montre la phase expérimentale mesurée superposée à un modèle diffusif calculé pour plusieurs rapports d'épaisseur thermalisée/non-thermalisée du transducteur, l'épaisseur totale restant constante.

Comme on peut le voir, avec une épaisseur thermalisée entre 30 et 40nm et une épaisseur

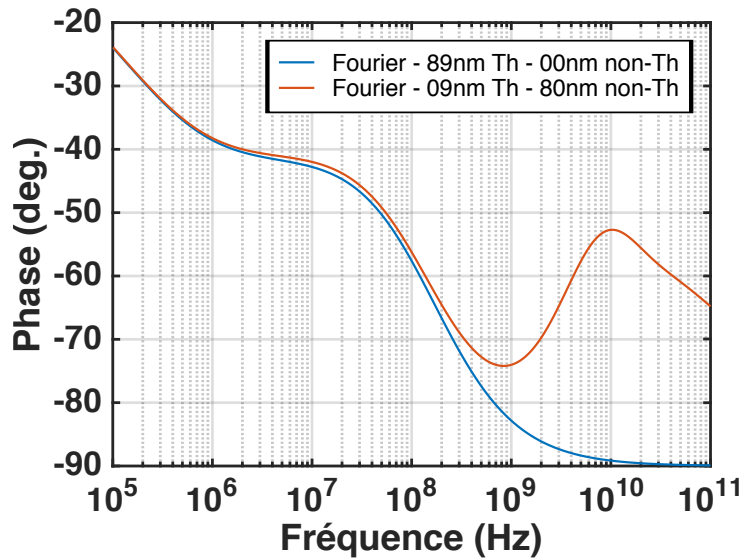


FIGURE 3.26 – En bleu, phase spectrale calculée sur un échantillon de GaAs par un modèle de Fourier avec un transducteur de 89nm entièrement thermalisé. En rouge, phase spectrale calculée sur un échantillon de GaAs par un modèle de Fourier avec un transducteur de 89nm dont 9nm sont thermalisés instantanément et 80nm prenant en compte les effets thermiques transitoires.

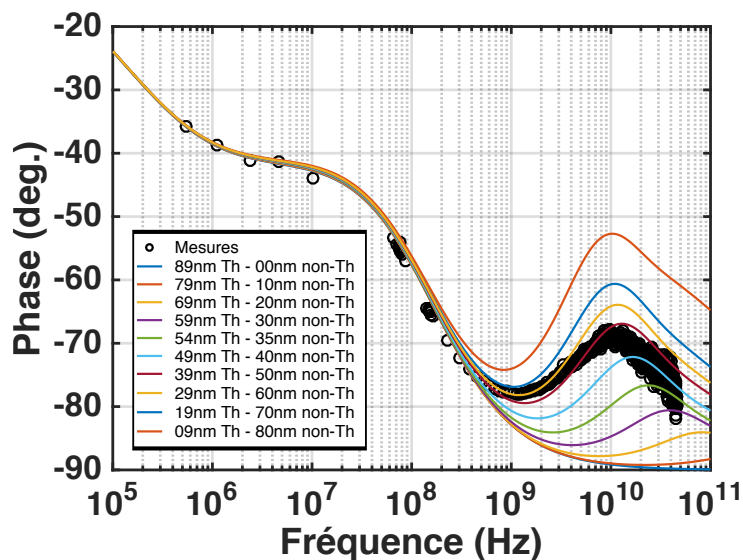


FIGURE 3.27 – En noir, phase spectrale mesurée sur un échantillon de GaAs surmonté d'un transducteur d'aluminium de 89nm. En couleur, modèle diffusif calculé pour plusieurs rapports d'épaisseur thermalisée/non-thermalisée du transducteur.

non-thermalisée entre 50 et 60nm, le modèle permet de reproduire partiellement cette remontée de la phase spectrale. Cependant, ce rapport d'épaisseur n'est bien évidemment pas le seule paramètre physique décrivant les effets transitoires dans le transducteur, et ce pic de phase contient certainement beaucoup d'informations sur le transfert thermique ultra-rapide qui a lieu dans ce dernier. En première approximation, la fréquence centrale de ce pic peut probablement être associée à un temps caractéristique de thermalisation, dont l'ordre de grandeur serait alors d'environ  $f_{centrale}^{-1} \approx 100ps$ . La conductivité thermique, ainsi que la capacité calorifique de la couche d'aluminium sont également deux grandeurs macroscopiques à prendre en compte. Pour

aller plus loin, il y a selon toute probabilité beaucoup d'autres effets, à des échelles plus petites, qui définissent l'allure de la phase spectrale à ces fréquences. Notamment, on peut imaginer que le transfert d'énergie entre les électrons et les phonons, souvent décrit par une constante de couplage électron-phonon<sup>17,95,96</sup> qui a typiquement lieu dans cette plage temporelle, prend une part importante dans la description de la phase mesurée. Dans ce cas, la séparation des bains d'électron et de phonons par une description à deux températures<sup>97,98,99</sup> pourrait potentiellement permettre d'améliorer la validité de notre modèle.

Enfin, des effets transitoires encore plus rapides, d'une part sous la forme de l'absorption de l'énergie optique par les électrons, et d'autre part par la présence de collisions électron-électron permet la thermalisation du bain de ces derniers avant le transfert d'énergie vers le réseau, seraient probablement observables à des fréquences plus élevées, au minimum supérieures au THz. Cependant, la méthode expérimentale actuelle est limitée à des fréquences inférieures au THz, en partie pour des raisons de bruits intrinsèques aux cavités laser, principalement sous forme de gigue temporelle, qui sera abordée dans le prochain et dernier chapitre de ce manuscrit.

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps décrit le modèle de Lévy pondéré qui, contrairement à un modèle de Fourier classique ne prenant en compte que la diffusion, permet de décrire les effets quasi-balistiques observés dans les matériaux sous forme d'une apparente dépendance fréquentielle de la conductivité thermique. L'étude de ce modèle montre que ces effets quasi-balistiques apparaissent typiquement à des échelles de temps accessibles par la thermo-réflexance, ce qui en fait donc une méthode de choix pour l'investigation de ces phénomènes. Ensuite, nous avons introduit et développé une méthode expérimentale de mesure de réponse spectrale d'échantillons, basée sur l'utilisation de deux cavités lasers synchronisées dont les fréquences sont légèrement différentes. Ce battement de fréquence entraîne un échantillonnage optique qualifié d'hétérodyne, et qui permet de par sa nature de compresser l'information spectrale et par conséquent de pouvoir récupérer celle-ci jusqu'à des fréquences de l'ordre du THz. Les réponses spectrales mesurées ont ensuite été comparées à deux modèles, l'un purement diffusif, et l'autre prenant en compte les effets quasi-balistiques. Nous avons ainsi pu valider cette nouvelle méthode de mesure de réponse spectrale, qui permet de retrouver les valeurs classiques de la littérature pour nos matériaux, tout en s'affranchissant de la dépendance fréquentielle de la conductivité. En outre, nous avons aussi pu vérifier la présence d'effets quasi-balistiques dans l'InGaAs, précédemment observés par d'autres méthodes. Enfin, l'accès aux hautes fréquences (>GHz) a permis de mettre en évidence la contribution des effets thermiques transitoires ultra-rapides dans le transducteur à la phase spectrale mesurée, et permet d'ouvrir ainsi à la mesure de paramètres autrement inaccessibles par cette méthode, tels que le temps de thermalisation du transducteur, sa conductivité thermique, ou encore les effets de couplage électron-phonon. Pour finir, d'autres phénomènes encore plus rapides, comme les collisions électron-électron sont probablement observables à des fréquences plus élevées, typiquement supérieures au THz, qui sont encore inaccessibles à cause des bruits intrinsèques des cavités laser, et notamment la

gigue temporelle qui réduit la résolution temporelle, et donc spectrale de l'expérience. Ainsi, le dernier chapitre sera consacré à montrer l'impact de la gigue temporelle sur la bande passante de notre système, puis à détailler la mesure et la correction de la gigue et de la dérive temporelles par Balanced Optical Cross-correlator. Nous verrons que ce système permet la mesure avec une grande résolution de la gigue temporelle d'un amplificateur régénératif et d'en identifier les contributions importantes, dans le but de travailler les architectures des cavités laser afin de minimiser le bruit intrinsèque à celles-ci.





# Chapitre 4

## Synchronisation de cavités laser par cross-corrélateur optique différentiel pour la spectroscopie thermique large bande haute-résolution

### 4.1 Introduction

L'avènement des lasers ultracourts (impulsions nano-, pico- puis femtoseconde) a permis l'exploration de phénomènes physiques dynamiques intervenant à ces échelles en ouvrant la possibilité de mesures ultrarapides résolues en temps. Dans le cas de la spectroscopie thermique large bande, la gigue intrinsèque aux cavités, qui est aujourd'hui de l'ordre de la durée des impulsions, et la fréquence de répétition, plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des impulsions, sont deux variables ayant un fort impact sur la résolution temporelle et donc la bande passante de nos mesures. Pour pallier celles-ci, il est nécessaire de mettre en place une synchronisation active du taux de répétition de la cavité laser, qui est dans notre cas réalisée en asservissant un élément piézoélectrique placé dans la cavité permettant de modifier la longueur de celle-ci. Cependant, la génération du signal de commande de l'élément actif n'est pas immédiate. En effet, la grandeur asservie est la fréquence de répétition de la cavité, et il n'est pas possible en pratique de comparer la fréquence de deux signaux. En revanche, il est possible de comparer deux phases instantanées de deux signaux périodiques, et ceci à l'aide d'une boucle à verrouillage de phase (PLL, pour *Phase Locked Loop*) dont un schéma de fonctionnement est montré en figure 4.1.

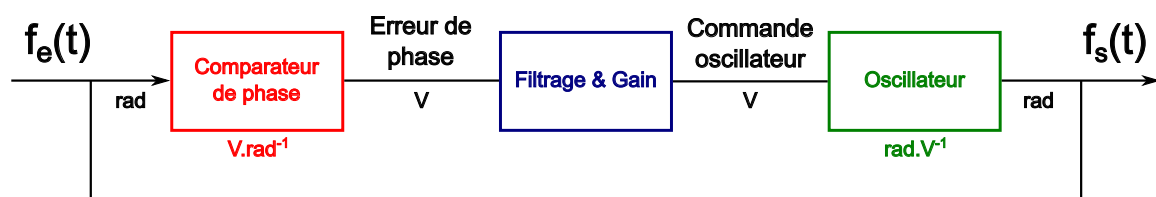


FIGURE 4.1 – Principe de fonctionnement d'une boucle à verrouillage de phase.

Un des éléments les plus importants de la boucle à verrouillage de phase est le comparateur de phase, dont on mesure généralement la sensibilité, qui est une donnée critique, en  $V.rad^{-1}$  et qui réalise l'opération de soustraction de phase entre la fréquence de commande et la fréquence réelle de l'oscillateur laser. Aujourd'hui, dans l'électronique d'asservissement classique d'une cavité, un comparateur de phase est réalisé à l'aide d'un mélangeur de fréquence, qui multiplie les deux signaux périodiques en entrée entre eux, le signal résultant de l'opération étant filtré pour ne garder que la composante contenant l'information de la différence de phase. La manifestation première de la gigue temporelle d'une cavité étant justement une variation de phase de l'oscillateur, la caractérisation de cette dernière est un point crucial pour l'amélioration des architectures laser modernes. Ainsi, ce chapitre est destiné à la mesure de la gigue temporelle d'un amplificateur régénératif en utilisant un comparateur de phase optique appelé cross-corrélateur différentiel (BOC, pour *Balanced Optical Cross-correlator*), ce système ayant été mis en place et testé sur amplificateur laser dans le cadre de la réalisation d'un système de synchronisation temporelle d'impulsions intervenant dans la génération de rayons X durs au sein d'un laser à électrons libres.

Etant donné l'impossibilité technique de mesurer des délais temporels entre deux impulsions de l'ordre de la femtoseconde ou moins, il est nécessaire de convertir l'information du retard entre ces impulsions en un signal mesurable avec une résolution suffisante pour accéder à des délais de cet ordre. Pour ce faire, plusieurs approches ont été proposées pour mesurer la gigue temporelle des cavités lasers : l'une d'elle consiste à utiliser la génération de fréquence somme (SFG, pour Sum Frequency Generation) pour convertir l'information de l'écart temporel entre deux impulsions en une information sur la longueur d'onde générée par effet non-linéaire<sup>100,101</sup>. L'autre méthode répandue consiste à utiliser une architecture de type amplification paramétrique optique pour construire un cross-corrélateur optique différentiel<sup>102</sup>. Cependant, ces deux méthodes nécessitent soit des impulsions à large spectre, soit des hautes énergies, et sont généralement spécifiques à l'expérience dans laquelle elles sont utilisées, et sont donc difficilement adaptables à des bancs expérimentaux différents.

Notre approche consiste à utiliser le doublage de fréquence dans un cristal non-linéaire, dans le but de convertir l'information du retard entre deux impulsions en une amplitude optique détectée. Cette approche est décrite schématiquement par la figure 4.2, l'objectif de cette méthode étant alors de maximiser le recouvrement temporel des deux impulsions dans le cristal, et ce afin de maximiser l'efficacité de conversion dans ce dernier, ce qui revient à minimiser à minimiser le retard entre celles-ci.

Un oscillateur est synchronisé par une horloge maître délivrant un signal synchronisant l'ensemble de l'expérience, qui peut être simple (pompe-sonde, OPA) ou très complexe (FEL, Laser très haute énergie, etc.). Une partie de ce laser est envoyée dans un cristal non-linéaire, tandis que l'autre partie pompe un amplificateur optique, qui délivre lui-même des impulsions allant dans le même cristal non-linéaire. La seconde cavité est en l'occurrence représentée par un amplificateur régénératif, qui a été notre cas d'étude, mais celle-ci peut également être un autre oscillateur comme dans le cas d'une expérience pompe-sonde classique, même si la problématique est légèrement différente étant donné le trajet optique de grande longueur dans l'amplificateur.

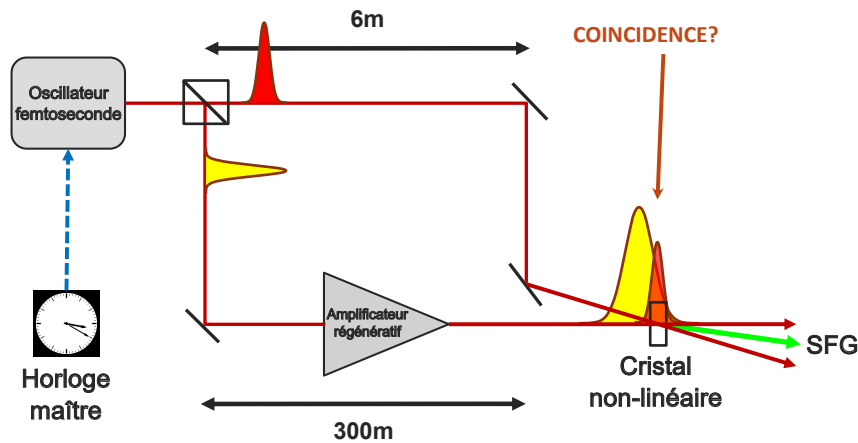


FIGURE 4.2 – Description schématique du problème de synchronisation d’impulsions femtosecondes.

Comme dit précédemment, l’objectif dans ce cadre est de maximiser l’efficacité de conversion dans le cristal non-linéaire en optimisant la coïncidence temporelle entre impulsions dans celui-ci. Ceci peut-être *a priori* réalisé à l’aide d’un unique cristal, étant donné que l’amplitude de la fréquence somme générée dans le cristal dépend directement du délai entre les deux impulsions, comme montré en figure 4.3.

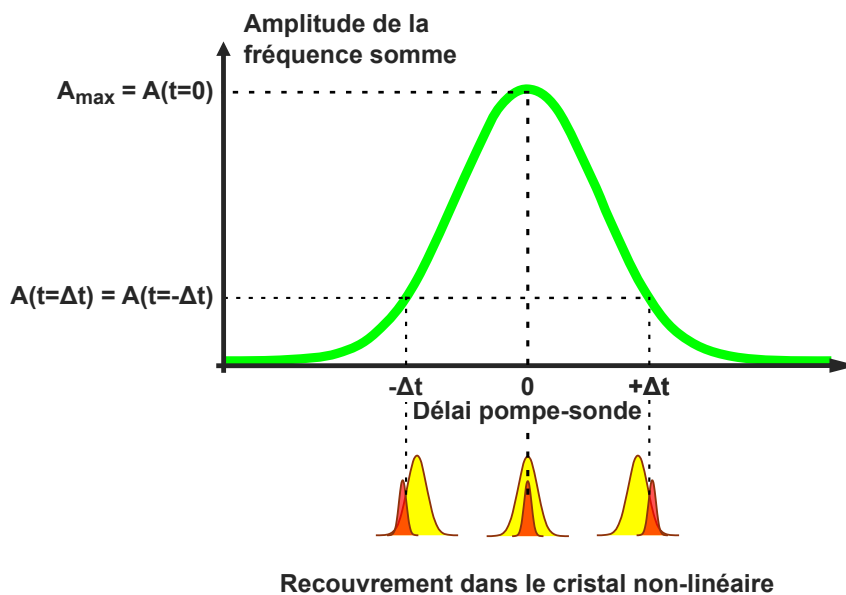


FIGURE 4.3 – Schéma explicatif du recouvrement d’impulsions dans un cristal non-linéaire.

Ainsi, en connaissant la calibration, c’est-à-dire en ayant mesuré l’amplitude de la SFG en fonction du délai entre les impulsions, il est techniquement possible d’avoir accès au délai entre les deux impulsions. Cependant, tandis que pour une amplitude maximale, on peut en déduire que la coïncidence est optimale, en s’éloignant du maximum, l’information sur le retard relatif entre les impulsions est perdue, et seulement un retard absolu peut être mesuré, ne permettant pas de déterminer laquelle des deux impulsions est "en avance" sur l’autre. D’autre part, pour mesurer un retard de l’ordre de la femtoseconde ou inférieur, il est nécessaire d’avoir un signal optique détecté d’amplitude suffisante, ainsi qu’une électronique d’acquisition suffisamment résolue.

Dans ce chapitre, nous montrerons dans un premier temps la relation entre la bande passante d'un système excité par un train laser et la gigue temporelle, afin de justifier l'intérêt de la réduction de celle-ci pour atteindre des fréquences mesurables plus élevées dans le cadre de la spectroscopie thermique large bande. Nous décrirons ensuite le comparateur de phase optique développé, basé sur une architecture de type cross-corrélateur optique différentiel utilisant deux cristaux non-linéaires, et permettant d'obtenir des sensibilités inégalées. Nous finirons par développer les mesures et résultats obtenus en terme de gigue, les performances du cross-corrélateur différentiel et discuterons de l'intérêt de cette méthode pour nos applications.

## 4.2 Gigue et bande passante d'un système excité par un train d'impulsions laser

Cette section est destinée à montrer la relation entre la gigue temporelle et la bande passante d'un système dans un cas général. Soit  $s(t)$  le signal temporel que l'on souhaite mesurer par thermoréflexance pompe-sonde femtoseconde. De par l'échantillonnage optique introduit par le train d'impulsions, le signal échantillonné s'écrit donc sous la forme :

$$s_{ech}(t) = s(t) \times \text{III}_T(t) \quad (4.1)$$

ou  $\text{III}_T(t)$  désigne un peigne de dirac de période  $T$  dont l'expression est :

$$\text{III}_T(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(t - kT) \quad (4.2)$$

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$s_{ech}(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} s(kT)\delta(t - kT) \quad (4.3)$$

Cette expression considère un train d'impulsions parfait tel que  $T_p$  soit une constante. En réalité, la présence d'une gigue temporelle peut être vue comme une variation de la fréquence de répétition autour de sa valeur nominale fixée par la longueur de la cavité. Pour la prendre en compte, on ajoute un terme  $\Delta T(t)$  tel que  $\Delta T(t) < T$ . Le train d'impulsions soumis à la gigue s'écrit alors :

$$\text{III}_T^g(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(t - k(T + \Delta T(t))) \quad (4.4)$$

le signal échantillonné en présence de gigue s'écrit donc :

$$s_{ech}^g(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} s(k(T + \Delta T(t))) \delta(t - k(T + \Delta T(t))) \quad (4.5)$$

D'une manière générale, l'acquisition d'un signal unique présente un rapport signal sur bruit trop faible pour obtenir la réponse physique recherchée. Ainsi l'expérimentateur à recours à une méthode statistique en moyennant un certain nombre de périodes  $N$  du signal afin d'augmenter ce rapport signal sur bruit. D'une manière générale, le signal résultant est mathématiquement défini par l'espérance sur ces  $N$  périodes. En absence de gigue temporelle, on peut écrire :

$$\mathbb{E} \{s_{ech}(t)\}_{NT} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} s(kT) \delta(t - kT) P_n [s(kT)] \quad (4.6)$$

ou  $P_n[s(kT)]$  est la probabilité de mesurer  $s(kT)$  à la  $n^{\text{ème}}$  période. Les  $N$  périodes étant dans ce cas identiques, ces probabilités sont également toutes égales à 1, et l'on a donc simplement :

$$\mathbb{E} \{s_{ech}(t)\}_{NT} = s_{ech}(t) \quad (4.7)$$

En revanche, lors de la présence d'une gigue temporelle, qui est par définition différente pour chaque période, le signal enregistré après  $N$  périodes est défini de la même manière par :

$$\mathbb{E} \{s_{ech}^g(t)\}_{NT} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} s(k(T + \Delta T(t))) \delta(t - k(T + \Delta T(t))) P_n^g [s(k(T + \Delta T(t)))] \quad (4.8)$$

Contrairement au cas idéal sans gigue temporelle, la probabilité  $P_n^g [s(k(T + \Delta T(t)))]$  de mesurer  $s(k(T + \Delta T(t)))$  à la  $n^{\text{ème}}$  période n'est plus égale à 1. On considère la gigue comme l'écart-type  $\sigma$  d'un bruit ayant une distribution gaussienne normalisée centrée autour de  $kT$  dans le domaine temporel. Ainsi, on peut écrire :

$$P_n^g [s(k(T + \Delta T(t)))] = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t - kT + \Delta T(t))^2}{2\sigma^2}} \quad (4.9)$$

Par souci de simplification, on considère maintenant le signal comme étant la réponse impulsionnelle tel que  $s(t) = \delta(t)$ . L'expression ci-dessus se simplifie donc sous la forme :

$$\mathbb{E} \{s_{ech}^g(t)\}_{NT} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta \left( t - k(T + \Delta T(t)) \right) P_n^g \left[ s \left( k(T + \Delta T(t)) \right) \right] \quad (4.10)$$

En considérant un nombre de période  $N$  suffisamment grand, cette expression peut-être considérée comme un produit de convolution, que l'on peut alors écrire sous la forme :

$$\mathbb{E} \{s_{ech}^g(t)\}_{NT} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \{\delta * P_n^g\} (t - kT) \quad (4.11)$$

Dans le domaine de Fourier, cette expression devient :

$$\mathbb{E} \{s_{ech}^g(t)\}_{NT} = \frac{1}{N} \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{-2(\pi\sigma f)^2} e^{jkTf} \quad (4.12)$$

La fréquence de coupure  $f_c$ , qui détermine la bande passante, est définie telle que  $|S(f_c)| = |S(0)| / \sqrt{2}$ . Ainsi, on peut écrire, pour  $k=0$  :

$$\left| e^{-2(\pi\sigma f_c)^2} \right| = e^{-2(\pi\sigma f_c)^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.13)$$

On en déduit alors :

$$f_c = \frac{1}{\pi\sigma} \sqrt{\frac{\ln(\sqrt{2})}{2}} \quad (4.14)$$

Ainsi, pour obtenir une fréquence de coupure supérieure au THz, un système simple à réponse impulsionnelle nécessite une gigue inférieure à la centaine de femtosecondes. D'une manière générale, plus la gigue est importante, plus la bande passante d'un système diminue. Ceci montre donc mathématiquement l'intérêt de minimiser la gigue temporelle afin d'accéder à des fréquences plus élevées pour la spectroscopie thermique décrite au chapitre précédent.

### 4.3 Description du banc expérimental

Le banc expérimental de caractérisation de la gigue temporelle et de synchronisation active est présenté en figure 4.4.

L'amplificateur régénératif Ytterbium, modèle commercial S-Pulse HR<sup>®</sup>, est pompé par un oscillateur Ytterbium, synchronisé par une horloge radio-fréquence à 500MHz, délivrant 1W de puissance moyenne pour une fréquence de répétition de 50MHz et des impulsions mesurées à 250fs. La gigue intra-cavité de l'oscillateur est mesurée à 15fs, intégrée de 1kHz à 10MHz.

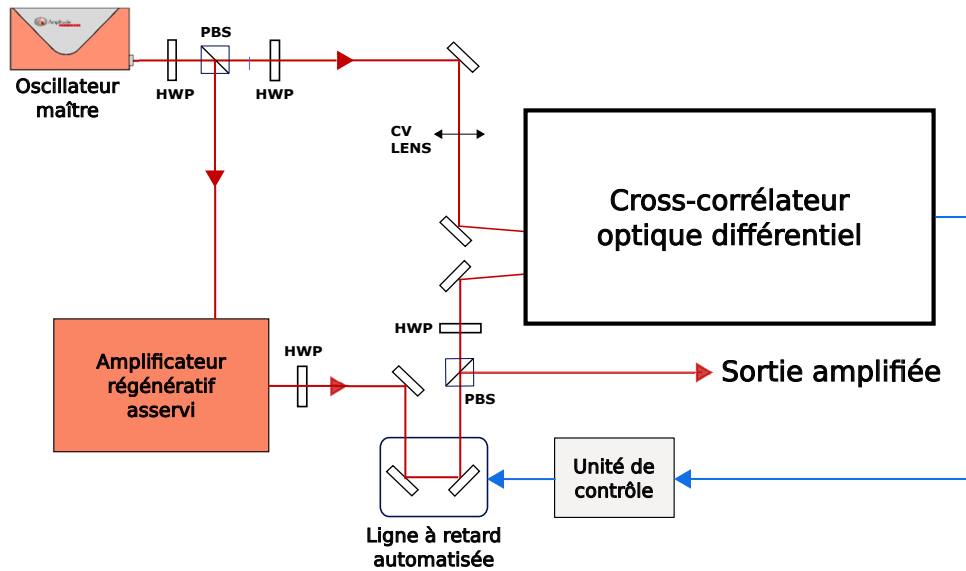


FIGURE 4.4 – Banc expérimental de caractérisation et de stabilisation de la gigue temporelle. HWP : lame demi-onde. PBS : lame séparatrice polarisée.

L'amplificateur régénératif fournit une puissance moyenne de 1W à un taux de répétition de 100kHz, les impulsions ayant une durée de 700fs. Le temps de création est  $1\mu s$ , soit un trajet optique libre de 300m. L'amplificateur régénératif est envoyé dans une ligne à retard optique automatisée d'une longueur de 60mm, soit une compensation temporelle possible de 200ps. Environ 1% de la sortie de l'amplificateur et 30% de la sortie de l'oscillateur sont envoyés dans le BOC. La sortie de ce dernier est envoyée dans une unité de contrôle agissant sur la platine de translation pour compenser la dérive et la gigue mesurée. Un schéma du BOC est disponible en figure 4.5.

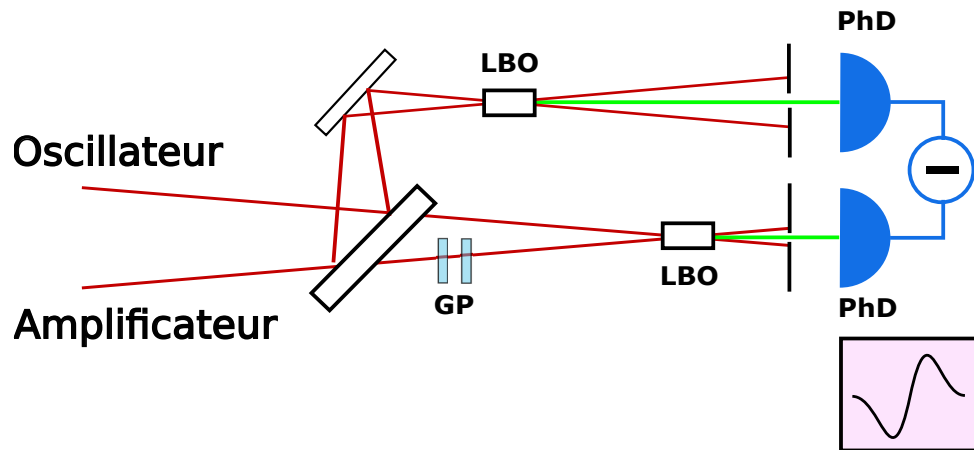
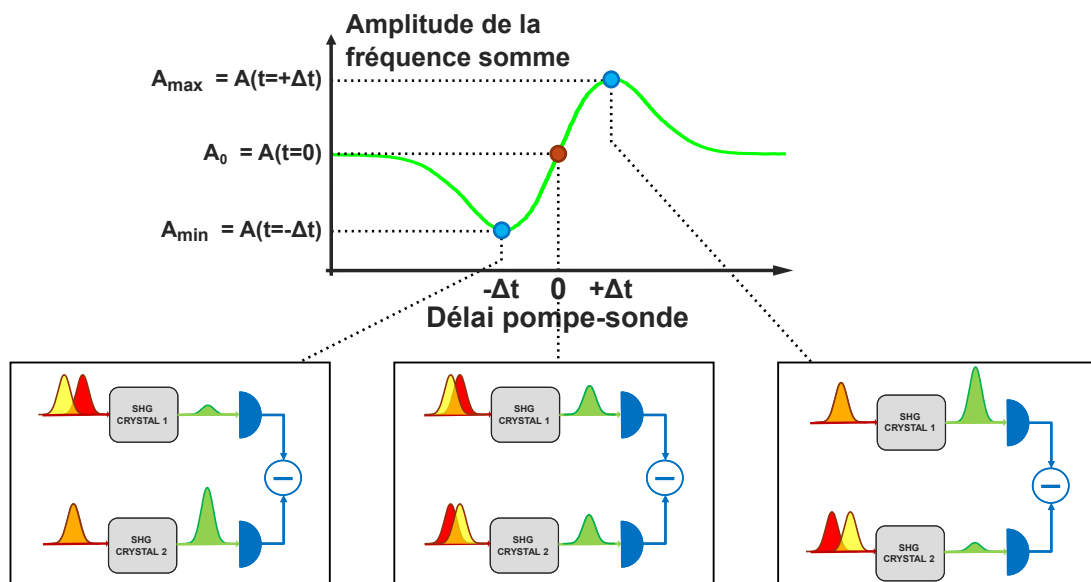


FIGURE 4.5 – Schéma du Balanced Optical Cross-correlator. GP : lame de verre. LBO : Lithium triborate. PhD : Photodiode GaP.

Le fonctionnement du cross-corrélateur optique différentiel est basé sur l'utilisation de deux cristaux non-linéaires de Lithium Triborate en configuration non-colinéaire<sup>103</sup> (les deux faisceaux optiques sont angulairement décalés l'un par rapport à l'autre), adaptés à la longueur d'onde centrale utilisée, qui est de 1030nm dans notre cas pour les cristaux d'Ytterbium. Ces cristaux non-linéaires génèrent au passage des impulsions la fréquence doublée des faisceaux

incidents, soit des impulsions à la longueur d'onde centrale de 515nm. Une lame séparatrice 50 :50 permet d'envoyer la moitié des faisceaux optiques dans chaque cristal non-linéaire. Une lame de verre d'épaisseur  $200\mu m$  est introduite sur le trajet d'un des cristaux afin de créer un offset temporel entre les deux impulsions, représenté en figure 4.6, nécessaire à son fonctionnement. Cette épaisseur de verre représente une différence de trajet de 300fs entre les deux cristaux. Les signaux sont envoyés dans deux photodiodes GaP, qui sont ensuite soustraits et filtrés électroniquement.

De par les propriétés non-linéaires des cristaux, le doublage de fréquence est actif pour les deux faisceaux séparément, ainsi que pour le recouvrement des deux. Ainsi, l'intérêt de cette configuration est de pouvoir séparer spatialement le faisceau d'intérêt, qui est la corrélation croisée des deux impulsions issues de l'oscillateur et de l'amplificateur, et les faisceaux parasites, qui sont les auto-corrélations intrinsèques à chaque faisceau. L'intérêt de cette détection équilibrée est de pouvoir signer le retard entre les deux impulsions, permettant donc une correction relative du retard entre les deux. Son principe de fonctionnement est schématisé en figure 4.6.



**Recouvrement dans le cristal non-linéaire**

FIGURE 4.6 – Schéma explicatif du recouvrement d'impulsions dans un Balanced Optical Cross-correlator.

En déplaçant la ligne à retard mécanique sur une distance équivalente à quelques picosecondes de trajet optique en espace libre, on peut ainsi mesurer la réponse du cross-corrélateur, qui est représentée en figure 4.7.

La pente linéaire centrée en 0 de la réponse du cross-corrélateur représente sa sensibilité et permet donc de mesurer le retard relatif entre les deux impulsions et d'asservir la ligne à retard pour minimiser ce retard, sa valeur étant de  $11mV/fs$  sur notre banc expérimental, soit  $2,2 \times 10^5 V.rad^{-1}$ . Pour comparaison, les comparateurs de phase électroniques de type mélangeur de fréquence ont généralement des sensibilités de l'ordre de  $1 \times 10^{-3} V.rad^{-1}$ . Cette pente doit être suffisamment élevée, ce qui nécessite une énergie et une efficacité de conversion suffisantes dans



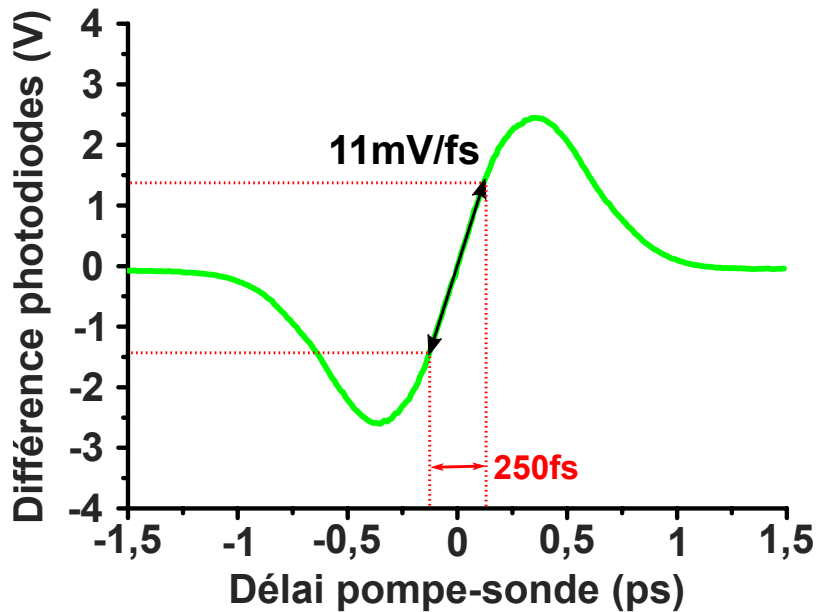


FIGURE 4.7 – Fonction de transfert du BOC.

les cristaux, afin de pouvoir mesurer électroniquement avec précision la différence des signaux des deux photodiodes. Notre signal est acquis avec un convertisseur analogique-numérique avec une résolution de 16bits. Sa plage de mesure étant de  $10V$ , sa résolution est donc de  $600\mu V$ , ce qui correspond, avec notre sensibilité de  $11mV/fs$ , à un retard minimal mesurable entre deux impulsions de  $15as$ . Cette résolution temporelle est purement liée à l'électronique d'acquisition, et de nombreux autres bruits viennent parasiter la mesure, diminuant sa résolution temporelle. Nous allons maintenant étudier la mesure de la résolution réelle du cross-corrélateur, ainsi que les résultats en terme de gigue temporelle induite par l'amplificateur.

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Mesure de la gigue temporelle

La densité spectrale de variance de la gigue temporelle introduite par l'amplificateur régénératif et son intégration, sont présentées en figure 4.8.

Ces mesures sont effectuées directement à la sortie du BOC au moyen d'un analyseur de spectre pour le plancher de bruit sur la gamme 10Hz-10kHz (Fig. 4.8b), et d'un convertisseur numérique-analogique pour la gigue temporelle (Fig. 4.8a) sur la plage 0,1Hz-10kHz. Le plancher de bruit est mesuré en réalisant l'autocorrélation du faisceau issu de l'amplificateur, c'est-à-dire en remplaçant le faisceau issu de l'oscillateur par une partie atténuée de celui issu de l'amplificateur, ce qui permet d'éliminer les fluctuations temporelles et d'amplitude du laser et de ne garder que les bruits introduits par l'électronique de détection et d'acquisition, la conversion AM-PM et les vibrations mécaniques. L'intégration du bruit de plancher donne alors accès à la résolution temporelle de l'expérience, qui est de  $300as$  sur la plage 10Hz-10kHz. La gigue temporelle introduite par l'amplificateur régénératif est mesurée à  $3,4fs$  intégrée sur la

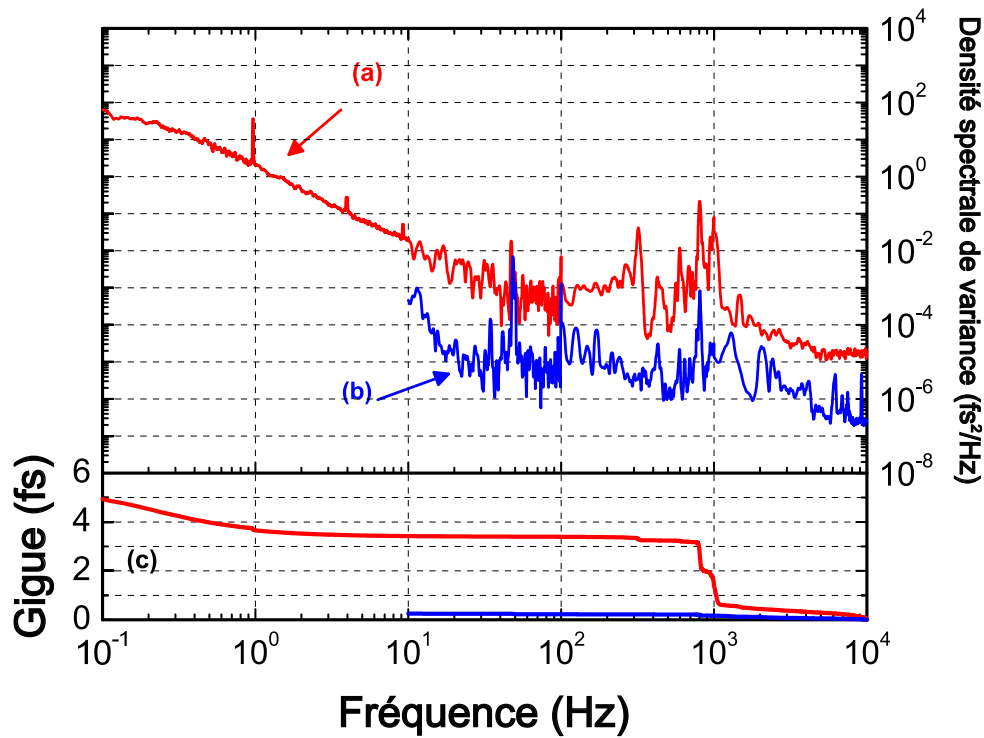


FIGURE 4.8 – (a) Densité spectrale de puissance de la gigue temporelle introduite par l’amplificateur régénératif. (b) Plancher de bruit du banc expérimental mesuré par autocorrélation de l’amplificateur dans le BOC. (c) Giges temporelles correspondantes après intégration<sup>104</sup>.

bande 10Hz-10kHz et à  $5 fs$  sur la gamme 0,1Hz-10kHz, et qui est donc bien inférieure à celle de l’oscillateur, mesurée à 15fs. L’intérêt d’une mesure spectrale est de pouvoir identifier la source des bruits contribuant à l’introduction d’une gigue temporelle néfaste. En l’occurrence, la contribution majeure provient d’une série de pics d’origine acoustique dans la région autour d’un kiloHertz. Ces valeurs sont typiquement rapportées dans la littérature sur les amplificateurs régénératifs<sup>100,102,103</sup>. En parallèle, la contribution de l’électronique au bruit de plancher a été mesurée séparément, pour une valeur de  $10^{-7} fs^2/Hz$  soit un bruit de plancher intégré de  $40as$ .

La gigue temporelle est un phénomène statistique qui se traduit dans nos mesures par une variation du temps d’arrivée des impulsions autour d’une valeur centrale fixée par le taux de répétition de l’amplificateur. Cependant, à ce phénomène de gigue se rajoute également une dérive temporelle à plus long terme, néfaste dans le cadre d’applications nécessitant une synchronisation poussée. La figure 4.9 illustre la présence de dérive temporelle à des échelles plus longues que la gigue.

Le retard entre oscillateur et amplificateur, mesuré sur 10ms en figure 4.9a et sur 100ms en figure 4.9b montre un bruit statistique dont la variance est de 4fs sur la durée de mesure. A ces deux échelles, le bruit enregistré est donc identique. En revanche, en figure 4.9c, la mesure sur une durée de 5s présente un bruit RMS de 5,5fs, qui témoigne d’une composante autre que la simple variation statistique de la gigue temporelle. Ceci est encore plus marqué en figure 4.9d, où l’on peut voir très clairement une dérive, c’est-à-dire que la valeur centrale des oscillations, qui sont la gigue temporelle, varie au cours du temps. Ainsi, dans la section suivante, nous nous intéresserons à l’étude de cette dérive temporelle, à son origine, et à sa correction.

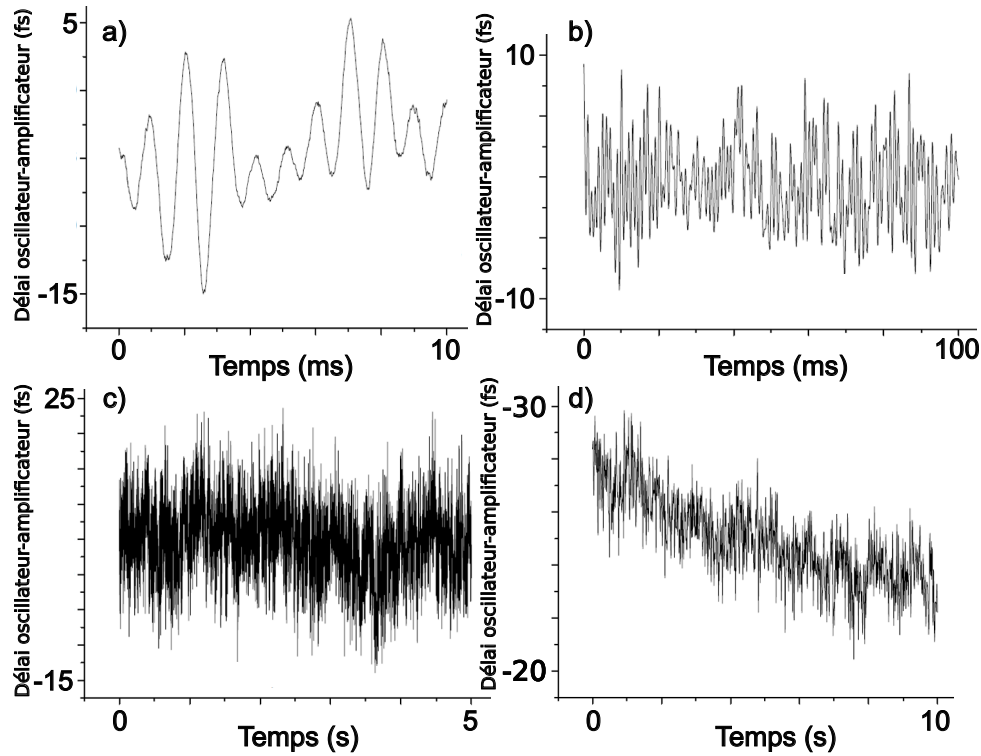


FIGURE 4.9 – Délai oscillateur-amplificateur mesuré sur (a) 10 millisecondes, (b) 100 millisecondes, (c) 5 secondes, (d) 10 secondes.

#### 4.4.2 Mesure de la dérive temporelle

D'autre part, ce système permet également de mesurer la dérive temporelle introduite par l'amplificateur régénératif, provenant majoritairement des variations des conditions de l'expérience, comme les variations de pression ou de température dans la pièce. En effet, une fois l'asservissement en fonctionnement, la ligne à retard automatisée mesure et compense cette dérive en permanence. Ainsi, l'enregistrement des déplacements de la platine au cours du temps permet de remonter directement à la dérive temporelle. Afin d'identifier l'origine de cette dérive, un ensemble de capteurs de pression et de température ont été répartis sur les différentes parties des cavités laser, ainsi que dans la pièce, dans le but d'identifier des corrélations entre ces données et la dérive temporelle mesurée. La mesure de cette dernière, ainsi que la mesure de la température de la plaque de support métallique de l'amplificateur, asservi en température, sur une durée de 100 minutes, sont présentées en figure 4.10b et 4.10c. Le signal d'erreur issu du BOC avec l'asservissement en fonctionnement est également montré en figure 4.10a.

Le signal d'erreur présente des fluctuations d'une amplitude de  $10\text{fs}$  sur la durée de la mesure, donc bien inférieure à la durée des impulsions de l'oscillateur comme de l'amplificateur. En revanche, le déplacement de la ligne à retard, et donc la dérive temporelle représentée en figure 4.10b montre des variations pic-à-pic d'environ  $1,2\text{ps}$ , valeur supérieure à la durée des impulsions de l'amplificateur ( $750\text{fs}$ ) et donc trop importante pour un système destiné à être synchronisé. De plus, une forte corrélation entre la température de la plaque de support et la dérive temporelle apparaît. Plus précisément, celle-ci est de l'ordre de  $20\text{ps}/\text{K}$ , soit, une fois rapportée à la longueur de la cavité (300m), donne une sensibilité thermique linéaire de

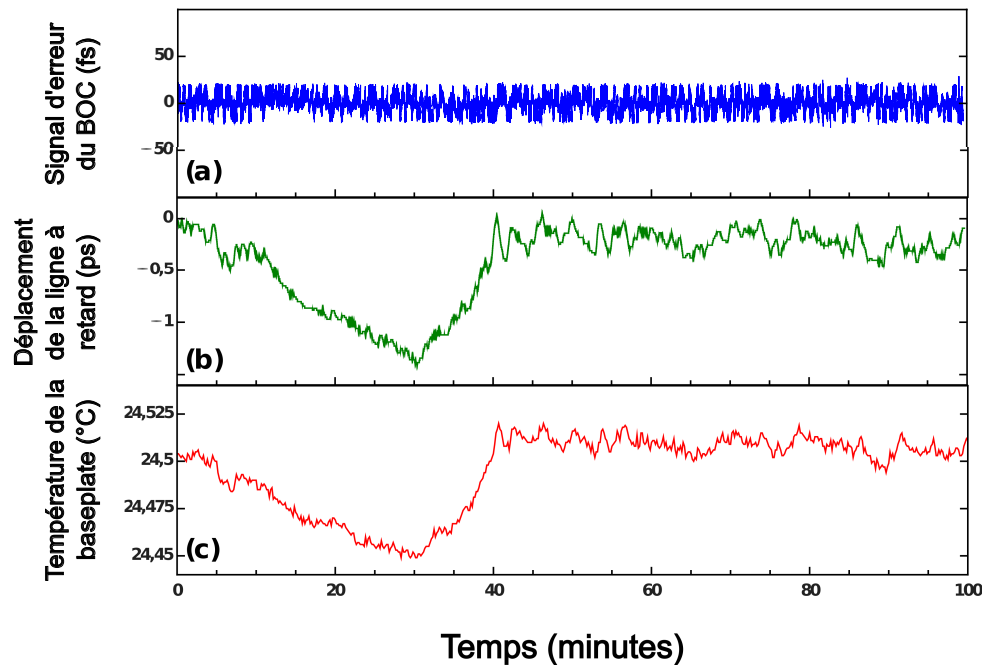


FIGURE 4.10 – Mesure de la dérive temporelle de l’amplificateur pendant 100 minutes. (a) Signal d’erreur du BOC. (b) Déplacement de la platine de translation. (c) Température de la plaque de support de l’amplificateur<sup>104</sup>.

$20\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ , très proche de la valeur du coefficient linéaire d’expansion thermique de l’aluminium, dont la plaque de support est faite, qui est de  $23,1\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ . La dérive temporelle est donc majoritairement dominée par les fluctuations de température à l’intérieur de la cavité laser, et particulièrement celles de sa plaque de support. Ainsi, bien que la gigue introduite par l’amplificateur soit inférieure à celle de l’oscillateur de pompage, la dérive temporelle à long terme nécessite néanmoins une synchronisation active de par les importantes variations engendrées par les fluctuations thermiques. Ceci est confirmé par un asservissement du retard sur 14h donnant des résultats équivalents et dont les mesures sont présentées en figure 4.11.

Sur cette durée encore plus longue, la variation du signal d’erreur enregistré est de  $9\text{fs}$ , supérieure à celle sur 100 minutes. De la même manière, la dérive temporelle est également supérieure, de l’ordre de  $6\text{ps}$ . Ainsi l’asservissement du retard par BOC est donc fonctionnel sur des longues durées, la seule limite étant d’avoir une dérive inférieure à celle compensable par la ligne à retard, ce qui est généralement le cas pour des cavités asservies en température.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un nouveau type de détecteur de phase basé sur un cross-corrélateur optique différentiel dans une configuration non-colinéaire, une architecture optique qui permet, par l’utilisation de l’effet non-linéaire de doublage de fréquence dans deux cristaux, de convertir la variation du retard entre deux impulsions issues de deux cavités laser en une variation d’amplitude de signal, mesurable avec une grande précision, et ce afin de mesurer la gigue et la dérive temporelle intrinsèques à ces cavités et qui sont néfastes dans de nombreuses applications qui requièrent une synchronisation précise, comme dans notre cas de pompage d’un

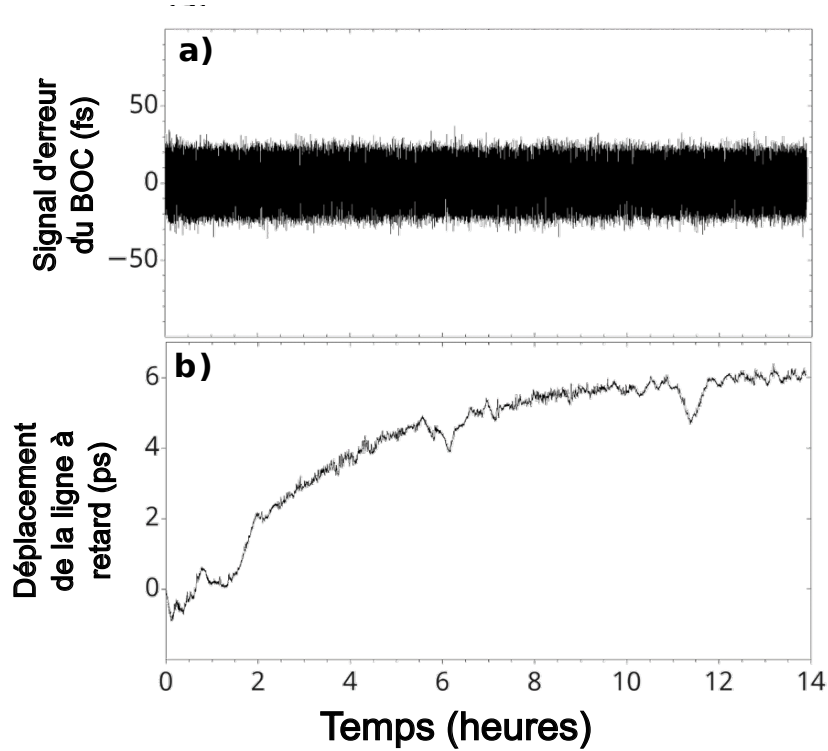


FIGURE 4.11 – Mesure de la dérive temporelle de l’amplificateur pendant 14 heures. (a) Signal d’erreur du BOC. (b) Déplacement de la platine de translation.

amplificateur régénératif ou dans le cadre de la spectroscopie pompe-sonde décrite au chapitre précédent. Notre système atteint une précision mesurée à  $300\text{as}$  et permet de mesurer des giges temporelles de l’ordre de la femtoseconde ainsi que de corriger des dérives temporelles de l’ordre de plusieurs picosecondes sur plusieurs heures. Par ailleurs, ce système permet d’étudier spectralement la gigue temporelle et d’en identifier les contributions importantes afin de les minimiser. De plus, en couplant nos mesures à l’enregistrement des variations de température au sein des cavités, nous avons pu démontrer une contribution importante de ces dernières à la dérive temporelle, permettant également d’identifier une source de bruit à long terme qui peut potentiellement être réduite. Enfin, de par sa conception, notre architecture ne requiert pas, comme la plupart des systèmes de mesures de ce type, des impulsions à large spectre ou à très forte énergie, et est par conséquent adaptable à de nombreux bancs expérimentaux et peut permettre de les caractériser et de les améliorer.



# Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse se sont intéressés à l'étude du transport de chaleur au sein de semi-conducteurs et d'alliages en couches minces par thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde. Cette méthode expérimentale, basée sur l'utilisation d'un train d'impulsions laser offre une résolution temporelle de l'ordre de la centaine de femtoseconde tout en ayant une excitation spatialement très limitée, ce qui en fait une technique adaptée à l'étude des phénomènes ultra-rapides présent dans systèmes nanométriques. Ainsi, le premier chapitre est consacré à la description de la thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde. Deux impulsions retardées entre elles viennent successivement exciter le matériau étudié puis mesurer la réflectivité de la surface qui dépend directement de sa température, donnant ainsi accès à des informations sur le transport thermique au sein dudit matériau. Le retard entre les impulsions est généralement réalisé au moyen d'une ligne à retard optique qui, en se déplaçant, retarde une l'impulsion sonde par rapport à l'impulsion pompe, la méthode étant alors qualifiée de synchrone. Dans ces travaux, une méthode dite asynchrone a été utilisée, le retard est alors effectué en utilisant deux cavités lasers décalées en fréquence, créant un battement entre les impulsions. Outre la rapidité supérieure de cette méthode, l'absence d'éléments mécaniques mobiles est également un avantage considérable car élimine de ce fait beaucoup d'artefacts liés aux vibrations mécaniques. Après description de la méthode et de sa mise en œuvre expérimentale, nous avons décrit les équations régissant le transport thermique par diffusion au sein d'un matériau, et utilisé le formalisme des quadripôles thermiques afin de réaliser une implémentation numérique simple de ce modèle pour une succession de couches minces. La fin de ce chapitre est dédiée à la mesure de la conductivité thermique de trois matériaux connus, dans des conditions particulières : une couche épaisse (10000nm) en surface de grande conductivité thermique ( $36W.m^{-1}.K^{-1}$ ), une couche épaisse (2000nm) en surface de faible conductivité thermique ( $3,5W.m^{-1}.K^{-1}$ ), et une couche mince (188nm) en profondeur de faible conductivité thermique ( $1,3W.m^{-1}.K^{-1}$ ). Ces trois cas permettent de mettre en évidence d'une part la grande résolution temporelle de la thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde, et d'autre part sa grande flexibilité vis-à-vis des échantillons étudiés, ce qui rend cette méthode plus adaptée que ses concurrentes pour l'étude des phénomènes thermiques aux nano-échelles.

Le second chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermiques de bibliothèques d'alliages ternaires. Les travaux relatés dans celui-ci sont ancrés dans le contexte du projet ICETS (*Integrated Combinatorial control of Electrical and Thermal transport properties in Silicides*), dont l'objectif est la création d'une base de données des propriétés thermiques et électriques de composés ternaires encore peu étudiés et voués à une utilisation potentielle dans des systèmes

thermoélectriques. Les nombreuses compositions et phases possibles de ces alliages ternaires impliquent le besoin d'une systématisation des mesures thermiques dans le but d'explorer leurs propriétés en fonction de leurs compositions et du procédé de fabrication employés. Aussi, ce besoin a conduit pendant cette thèse à l'élaboration d'un banc de mesure par thermoréfectance pompe-sonde haute cadence (HT-TDTR) qui permet la mesure entièrement automatisée d'une grande quantité de matériaux. D'une manière générale, la complexité d'un banc expérimental de ce type, et les nombreuses actions de l'utilisateur qui sont requises pour son fonctionnement génère une variabilité intrinsèque et néfaste sur les mesures. Ainsi, outre le gain de temps important apporté par l'automatisation, la limitation du nombreuses d'actions manuelles nécessaires donne à ce banc expérimental une répétabilité et une précision supérieures à celles d'un banc classique. Il a été employé pour l'étude de deux libraires d'alliages ternaires de Fe-Si-Ge et de Ti-Ni-Sn. Les résultats obtenus sur ces échantillons ont permis dans un premier temps de démontrer l'efficacité de la méthode HT-TDTR pour l'étude de ces librairies. Dans un second temps, la mesure de la conductivité thermique est également un outil d'optimisation des processus de fabrication car permet de distinguer les phases amorphes des phases cristallines souhaitées. Enfin, les conductivités thermiques mesurées, couplées à des mesures de résistivité électrique, éclairent sur les phénomènes contribuant au transport d'énergie dans ces matériaux et renforce les données accessibles sur ces composés.

Le troisième chapitre est dédié à la mesure de réponses thermiques dans le domaine de Fourier par spectroscopie thermique haute résolution et large bande, ainsi qu'à la mise en évidence du transport non-Fourier dans certains matériaux. L'utilisation d'une modulation d'amplitude sur l'excitation dans une expérience de thermoréfectance a récemment conduit à l'observation d'une dépendance fréquentielle des propriétés thermiques, et plus précisément de la conductivité, de certains semi-conducteurs. L'explication première à ce phénomène a été de considérer que seul les phonons de libres parcours moyens inférieurs à la taille de la source de chaleur contribuent à la conductivité thermique mesurée. La longueur de pénétration étant reliée à la modulation d'amplitude, et l'augmentation de fréquence s'accompagne d'une réduction de cette longueur et par conséquent de la conductivité thermique mesurée. Plus récemment, il a été observé la présence d'un régime de transport quasi-balistique apparaissant entre les régimes balistique et diffusif dans certains matériaux, alliages notamment. Dans ce cadre, la non-prise en compte de ce régime dans la modélisation des expériences peut expliquer la dépendance fréquentielle observée de la conductivité thermique. Ainsi, nous avons commencé par décrire un modèle basé sur une dynamique de Lévy qui permet de décrire le transport quasi-balistique dans un échantillon, et avons décrit son implémentation numérique. Dans un second temps, nous avons détaillé le principe de la spectroscopie de phonons ainsi que l'effet de l'échantillonnage optique hétérodyne couplé une modulation d'amplitude de l'excitation sur les signaux spectraux mesurés. Il s'avère que ces derniers offrent une richesse harmonique inégalée et donnent à notre banc de spectroscopie thermique une résolution spectrale importante, de l'ordre du MHz, et une bande passante encore jamais atteinte, de l'ordre du THz. Les réponses thermiques spectrales obtenues à l'aide de cette méthode, et leur modélisation par un modèle de Lévy ont permis l'identification des propriétés thermiques des échantillons étudiés, et de mettre



en évidence la présence de transport non-diffusif dans un de ces derniers. Enfin, l'accès aux très hautes fréquences ( $> \text{GHz}$ ) nous a également permis d'observer la thermalisation ultra-rapide du transducteur thermique, couche métallique mince (quelques dizaines de nanomètres) qui permet l'absorption des impulsions laser, et qui était jusqu'à présent considéré comme un réservoir de chaleur thermalisé instantanément étant donné l'incapacité de résoudre le transport thermique à l'intérieur de celui-ci. Ceci offre de nombreuses perspectives dans l'étude de phénomènes encore plus rapides que la diffusion thermique, tels que des temps de relaxation électroniques ou les fréquences de collision électron-phonon.

Le quatrième et dernier chapitre traite des perspectives d'amélioration des cavités lasers utilisées pour la thermorélectance. En effet, la volonté de mesurer des effets transitoires ultra-rapides entraîne la nécessité d'avoir des sources lasers de courte durée et à la fréquence de répétition asservie et maîtrisée. Le banc de spectroscopie thermique développé pendant ces travaux est intrinsèquement fréquentiellement limité par la gigue temporelle présente dans les oscillateurs utilisés qui contribue fortement à la diminution du rapport signal sur bruit de nos mesures. Ainsi, la première partie de ce chapitre est consacrée à la description d'un système de mesure de gigue temporelle et de synchronisation d'impulsions femtoseconde développé au cours de cette thèse et basé sur l'utilisation d'un cross-corrélateur optique différent. Les performances de ce système ont permis la mesure la gigue temporelle d'un amplificateur régénératif avec une résolution de  $300 \text{ as}$ , et d'asservir ce dernier à partir du retard entre les impulsions mesurées. Par ailleurs, l'étude spectrale de la gigue a également été un outil permettant d'identifier les phénomènes contribuant à la gigue temporelle, en vue d'améliorer l'architecture des cavités laser. Enfin, l'asservissement d'un oscillateur esclave sur une horloge maître est aujourd'hui réalisé électroniquement par une boucle à verrouillage de phase, dont l'élément le plus important est le comparateur de phase, dont la sensibilité contrôle la précision de l'asservissement. Notre système de mesure de gigue temporelle est par essence un comparateur de phase optique, et nous avons pu montrer que sa sensibilité est bien supérieure aux comparateurs de phase électroniques actuels, et offre ainsi des perspectives en terme d'asservissement de cavités laser optimisées.

En résumé, ces travaux de thèse ont permis le développement de plusieurs méthodes expérimentales adaptées aux différents besoins que sont la mesure systématique de la conductivité thermique d'alliages, l'étude du transport thermique ultra-rapide dans les matériaux et la mise en évidence de transport non-diffusif, et la mesure de gigue temporelle et de synchronisation d'impulsions de cavités lasers femtoseconde. De plus, l'exploitation des résultats obtenus par ces techniques a contribué à une meilleure compréhension du transport de chaleur dans de nombreux matériaux, et a permis la mesure d'effets thermiques encore jamais observés, ce qui ouvre la voie vers l'étude de phénomènes comme le couplage électron-phonon et offre des perspectives pour l'amélioration des architectures lasers utilisées pour la spectroscopie thermique pompe-sonde femtoseconde.



# Bibliographie

- [1] Abbott, B.P., Abbott, R., Abbott, T.D., Abernathy, M.R., Acernese, F., Ackley, K. et al. Observation of gravitational waves from a binary black hole merger. *Physical Review Letters*, 116(6) :1–16, 2016. doi:10.1103/PhysRevLett.116.061102. (Cité en page 10.)
- [2] Aad, G., Abajyan, T., Abbott, B., Abdallah, J., Abdel Khalek, S., Abdelalim, A.A. et al. Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC. *Physics Letters, Section B : Nuclear, Elementary Particle and High-Energy Physics*, 716(1) :1–29, 2012. doi:10.1016/j.physletb.2012.08.020. (Cité en page 10.)
- [3] Geim, A.K. and Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3) :183–191, mar 2007. doi:10.1038/nmat1849. (Cité en page 10.)
- [4] Pernot, G., Stoffel, M., Savic, I., Pezzoli, F., Chen, P., Savelli, G. et al. Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers. *Nature Materials*, 9(6) :491–495, jun 2010. doi:10.1038/nmat2752. (Cité en page 14.)
- [5] Vermeersch, B., Mohammed, A.M.S., Pernot, G., Koh, Y.R. and Shakouri, A. Superdiffusive heat conduction in semiconductor alloys. II. Truncated Lévy formalism for experimental analysis. *Physical Review B*, 91(8) :085203, feb 2015. doi:10.1103/PhysRevB.91.085203. (Cité en pages 14 et 58.)
- [6] Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P. and Abbott, G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32(9) :1679–1684, sep 1961. doi:10.1063/1.1728417. (Cité en page 14.)
- [7] Corbino, O.M. Thermal oscillations in lamps of thin fibers with alternating current flowing through them and the resulting effect on the rectifier as a result of the presence of even-numbered harmonics. *Physikalische Zeitschrift*, 11 :413–417, 1910. (Cité en page 14.)
- [8] Cahill, D.G. and Pohl, R.O. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Physical Review B*, 35(8) :4067–4073, mar 1987. doi:10.1103/PhysRevB.35.4067. (Cité en page 14.)
- [9] Moon, I.K., Jeong, Y.H. and Kwun, S.I. The  $3\omega$  technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid. *Review of Scientific Instruments*, 67(1) :29–35, jan 1996. doi:10.1063/1.1146545. (Cité en page 14.)

- [10] Williams, C.C. and Wickramasinghe, H.K. Scanning thermal profiler. *Microelectronic Engineering*, 5(1-4) :509–513, 1986. doi:10.1016/0167-9317(86)90084-5. (Cité en page 15.)
- [11] Paddock, C.A. and Eesley, G.L. Transient thermoreflectance from thin metal films. *Journal of Applied Physics*, 60(1) :285–290, 1986. doi:10.1063/1.337642. (Cité en page 15.)
- [12] Paddock, C.A. and Eesley, G.L. Transient thermoreflectance from metal films. *Optics Letters*, 11(5) :273, may 1986. doi:10.1364/OL.11.000273. (Cité en page 15.)
- [13] Dilhaire, S., Grauby, S., Claeys, W. and Batsale, J.C. Thermal parameters identification of micrometric layers of microelectronic devices by thermoreflectance microscopy. *Microelectronics Journal*, 35(10) :811–816, oct 2004. doi:10.1016/j.mejo.2004.06.012. (Cité en page 15.)
- [14] Stevens, R.J., Smith, A.N. and Norris, P.M. Measurement of Thermal Boundary Conductance of a Series of Metal-Dielectric Interfaces by the Transient Thermoreflectance Technique. *Journal of Heat Transfer*, 127(3) :315, 2005. doi:10.1115/1.1857944. (Cité en pages 15 et 29.)
- [15] Vermeersch, B., Pernot, G., Lu, H., Bahk, J.H., Gossard, A. and Shakouri, A. Picosecond Joule heating in photoconductive switch electrodes. *Physical Review B*, 88(21) :214302, dec 2013. doi:10.1103/PhysRevB.88.214302. (Cité en pages 15 et 58.)
- [16] Eesley, G.L. Observation of Nonequilibrium Electron Heating in Copper. *Physical Review Letters*, 51(23) :2140–2143, dec 1983. doi:10.1103/PhysRevLett.51.2140. (Cité en page 15.)
- [17] Groeneveld, R.H.M. and Sprik, R. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au. *Physical Review B*, 51(17) :11433–11445, 1995. (Cité en pages 15 et 91.)
- [18] Chen, J., Chen, W.K., Tang, J. and Rentzepis, P.M. Time-resolved structural dynamics of thin metal films heated with femtosecond optical pulses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(47) :18887–92, nov 2011. doi:10.1073/pnas.1115237108. (Cité en page 15.)
- [19] Esser, A., Seibert, K., Kurz, H., Parsons, G.N., Wang, C., Davidson, B.N. et al. Ultrafast recombination and trapping in amorphous silicon. *Physical Review B*, 41(5) :2879–2884, feb 1990. doi:10.1103/PhysRevB.41.2879. (Cité en page 15.)
- [20] Shkrob, I.A. and Crowell, R.A. Ultrafast charge recombination in undoped amorphous hydrogenated silicon. *Physical Review B*, 57(19) :12207–12218, may 1998. doi:10.1103/PhysRevB.57.12207. (Cité en page 15.)

- [21] Capinski, W.S., Maris, H.J., Ruf, T., Cardona, M., Ploog, K. and Katzer, D.S. Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique. *Physical Review B*, 59(12) :8105–8113, mar 1999. doi:10.1103/PhysRevB.59.8105. (Cité en page 15.)
- [22] Ezzahri, Y., Grauby, S., Dilhaire, S., Rampnoux, J.M. and Claeys, W. Cross-plan Si/SiGe superlattice acoustic and thermal properties measurement by picosecond ultrasonics. *Journal of Applied Physics*, 101(1) :013705, jan 2007. doi:10.1063/1.2403236. (Cité en page 15.)
- [23] Ezzahri, Y., Grauby, S., Rampnoux, J.M., Michel, H., Pernot, G., Claeys, W. et al. Coherent phonons in Si/SiGe superlattices. *Physical Review B*, 75(19) :195309, may 2007. doi:10.1103/PhysRevB.75.195309. (Cité en page 15.)
- [24] Schubert, M., Grossmann, M., He, C., Brick, D., Scheel, P., Ristow, O. et al. Generation and detection of gigahertz acoustic oscillations in thin membranes. *Ultrasonics*, 56 (December) :109–115, feb 2015. doi:10.1016/j.ultras.2014.06.018. (Cité en page 15.)
- [25] Grossmann, M., Ristow, O., Hettich, M., He, C., Waitz, R., Scheer, E. et al. Time-resolved detection of propagating Lamb waves in thin silicon membranes with frequencies up to 197 GHz. *Applied Physics Letters*, 106(17) :171904, apr 2015. doi:10.1063/1.4919132. (Cité en page 15.)
- [26] Issenmann, D., Ibrahimkuty, S., Steininger, R., Göttlicher, J., Baumbach, T., Hiller, N. et al. Ultrafast laser pump X-ray probe experiments by means of asynchronous sampling. *Journal of Physics : Conference Series*, 425(9) :092007, mar 2013. doi:10.1088/1742-6596/425/9/092007. (Cité en page 15.)
- [27] Antonucci, L., Bonvalet, A., Solinas, X., Daniault, L. and Joffre, M. Arbitrary-detuning asynchronous optical sampling with amplified laser systems. *Optics Express*, 23(21) : 27931, oct 2015. doi:10.1364/OE.23.027931. (Cité en page 15.)
- [28] Wright, O.B. Thickness and sound velocity measurement in thin transparent films with laser picosecond acoustics. *Journal of Applied Physics*, 71(4) :1617, 1992. doi:10.1063/1.351218. (Cité en page 16.)
- [29] Michel, H. *Imagerie pompe-sonde femtoseconde : Application à l'étude thermique de nanomatériaux pour la microélectronique*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2008. (Cité en page 16.)
- [30] Pernot, G. *Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermorélectance pompe-sonde asynchrone : application à l'étude du transport des phonons dans les super réseaux*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2010. (Cité en pages 17, 19, 22, 23, 28 et 71.)
- [31] Rosei, R. and Lynch, D.W. Thermomodulation Spectra of Al, Au, and Cu. *Physical Review B*, 5(10) :3883–3894, may 1972. doi:10.1103/PhysRevB.5.3883. (Cité en page 21.)

- [32] Elzinga, P.A., Kneisler, R.J., Lytle, F.E., Jiang, Y., King, G.B. and Laurendeau, N.M. Pump/probe method for fast analysis of visible spectral signatures utilizing asynchronous optical sampling. *Applied Optics*, 26(19) :4303, oct 1987. doi:10.1364/AO.26.004303. (Cité en page 24.)
- [33] Dilhaire, S., Pernot, G., Calbris, G., Rampnoux, J.M. and Grauby, S. Heterodyne picosecond thermorefectance applied to nanoscale thermal metrology. *Journal of Applied Physics*, 110(11) :114314, 2011. doi:10.1063/1.3665129. (Cité en page 24.)
- [34] Bartels, A., Hudert, F., Janke, C., Dekorsy, T. and Köhler, K. Femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy at kilohertz-scan-rates over nanosecond-time-delays without mechanical delay line. *Applied Physics Letters*, 88(4) :041117, jan 2006. doi:10.1063/1.2167812. (Cité en page 24.)
- [35] D'Acremont, Q., Pernot, G., Rampnoux, J.M., Furlan, A., Lacroix, D., Ludwig, A. et al. High-Throughput Heterodyne Thermorefectance : Application to thermal conductivity measurements of a Fe-Si-Ge thin film alloy library. *Review of Scientific Instruments*, (Unpublished work), 2017. (Cité en pages 27 et 37.)
- [36] Cahill, D.G. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermorefectance. *Review of Scientific Instruments*, 75(12) :5119–5122, dec 2004. doi:10.1063/1.1819431. (Cité en page 29.)
- [37] Cahill, D.G., Goodson, K. and Majumdar, A. Thermometry and Thermal Transport in Micro/Nanoscale Solid-State Devices and Structures. *Journal of Heat Transfer*, 124(2) : 223, 2002. doi:10.1115/1.1454111. (Cité en page 29.)
- [38] Burzo, M., Komarov, P. and Raad, P. Minimizing the uncertainties associated with the measurement of thermal properties by the Transient thermo-reflectance method. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 28(1) :39–44, mar 2005. doi:10.1109/TCAPT.2004.843189. (Cité en page 29.)
- [39] Stevens, R.J., Smith, A.N. and Norris, P.M. Signal analysis and characterization of experimental setup for the transient thermorefectance technique. *Review of Scientific Instruments*, 77(8) :084901, aug 2006. doi:10.1063/1.2336187. (Cité en page 29.)
- [40] Schmidt, A.J., Chen, X. and Chen, G. Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermorefectance. *Review of Scientific Instruments*, 79(11) :114902, nov 2008. doi:10.1063/1.3006335. (Cité en page 29.)
- [41] Maycock, P. Thermal conductivity of silicon, germanium, III–V compounds and III–V alloys. *Solid-State Electronics*, 10(3) :161–168, mar 1967. doi:10.1016/0038-1101(67)90069-X. (Cité en page 29.)
- [42] Adachi, S. Lattice thermal resistivity of III-V compound alloys. *Journal of Applied Physics*, 54(4) :1844–1848, 1983. doi:10.1063/1.332820. (Cité en page 31.)

- [43] Cahill, D.G. and Allen, T.H. Thermal conductivity of sputtered and evaporated SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> optical coatings. *Applied Physics Letters*, 65(3) :309–311, 1994. doi:10.1063/1.112355. (Cité en page 33.)
- [44] Yamane, T., Nagai, N., Katayama, S.i. and Todoki, M. Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 3 omega method. *J. Appl. Phys.*, 91(12) : 9772–9776, 2002. doi:10.1063/1.1481958. (Cité en page 33.)
- [45] Fedorov, M. Thermoelectric Silicides : Past, Present and Future. *Journal of Thermoelectricity*, pages 51–60, 2009. (Cité en page 36.)
- [46] Niwa, Y., Todaka, Y., Masuda, T., Kawai, T. and Umemoto, M. Thermoelectric Properties of Ca-Mg-Si Alloys. *Materials Transactions*, 50(7) :1725–1729, 2009. doi:10.2320/matertrans.MF200929. (Cité en page 36.)
- [47] Mars, K., Ihou-Mouko, H., Pont, G., Tobola, J. and Scherrer, H. Thermoelectric Properties and Electronic Structure of Bi- and Ag-Doped Mg<sub>2</sub>SiGe Compounds. *Journal of Electronic Materials*, 38(7) :1360–1364, jul 2009. doi:10.1007/s11664-009-0735-1. (Cité en page 36.)
- [48] Fedorov, M.I. and Isachenko, G.N. Silicides : Materials for thermoelectric energy conversion. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(7S2) :07JA05, jul 2015. doi:10.7567/JJAP.54.07JA05. (Cité en page 36.)
- [49] Bhattacharya, S., Pope, a.L., Littleton, R.T., Tritt, T.M., Ponnambalam, V., Xia, Y. et al. Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSnSb. *Applied Physics Letters*, 77(16) :2476, 2000. doi:10.1063/1.1318237. (Cité en page 36.)
- [50] Katayama, T., Kim, S.W., Kimura, Y. and Mishima, Y. The effects of quaternary additions on thermoelectric properties of TiNiSn-based half-heusler alloys. *Journal of Electronic Materials*, 32(11) :1160–1165, 2003. doi:10.1007/s11664-003-0006-5. (Cité en page 36.)
- [51] Wang, L.L., Miao, L., Wang, Z.Y., Wei, W., Xiong, R., Liu, H.J. et al. Thermoelectric performance of half-Heusler compounds TiNiSn and TiCoSb. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 2009. doi:10.1063/1.3056384. (Cité en page 36.)
- [52] Birkel, C.S., Zeier, W.G., Douglas, J.E., Lettiere, B.R., Mills, C.E., Seward, G. et al. Rapid microwave preparation of thermoelectric TiNiSn and TiCoSb half-Heusler compounds. *Chemistry of Materials*, 24(13) :2558–2565, 2012. doi:10.1021/cm3011343. (Cité en page 36.)
- [53] Raimo, M., Cascone, E. and Martuscelli, E. Review Melt crystallisation of polymer materials : The role of the thermal conductivity and its influence on the microstructure. *Journal of Materials Science*, 36(15) :3591–3598, 2001. doi:10.1023/A :1017936406839. (Cité en page 36.)

- [54] Van Krevelen, D. and Te Nijenhuis, K. Thermal Decomposition. In *Properties of Polymers*, pages 763–777. Elsevier, 2009. doi:10.1016/B978-0-08-054819-7.00021-2. (Cité en page 36.)
- [55] Ngo, T.N.M., Palstra, T.T.M. and Blake, G.R. Crystallite size dependence of thermoelectric performance of CuCrO<sub>2</sub>. *RSC Adv.*, 6(94) :91171–91178, 2016. doi:10.1039/C6RA08035A. (Cité en page 36.)
- [56] Furlan, A., Grochla, D., D’Acremont, Q., Pernot, G., Dilhaire, S. and Ludwig, A. Influence of Substrate Temperature and Film Thickness on Thermal, Electrical, and Structural Properties of HPPMS and DC Magnetron Sputtered Ge Thin Films. *Advanced Engineering Materials*, 19(5) :1600854, may 2017. doi:10.1002/adem.201600854. (Cité en pages 36, 43, 44, 46 et 47.)
- [57] Zheng, X., Cahill, D.G., Krasnochtchekov, P., Averback, R. and Zhao, J.C. High-throughput thermal conductivity measurements of nickel solid solutions and the applicability of the Wiedemann–Franz law. *Acta Materialia*, 55(15) :5177–5185, sep 2007. doi:10.1016/j.actamat.2007.05.037. (Cité en page 39.)
- [58] Grigorovici, R. Amorphous germanium and silicon. *Materials Research Bulletin*, 3(1) : 13–24, jan 1968. doi:10.1016/0025-5408(68)90020-2. (Cité en page 42.)
- [59] Chopra, K.L. and Bahl, S.K. Structural, Electrical, and Optical Properties of Amorphous Germanium Films. *Physical Review B*, 1(6) :2545–2556, mar 1970. doi:10.1103/PhysRevB.1.2545. (Cité en page 42.)
- [60] Evangelisti, F., Garozzo, M. and Conte, G. Structure of vapor-deposited Ge films as a function of substrate temperature. *Journal of Applied Physics*, 53(11) :7390–7396, nov 1982. doi:10.1063/1.330107. (Cité en page 42.)
- [61] Cunningham, B., Chu, J.O. and Akbar, S. Heteroepitaxial growth of Ge on (100) Si by ultrahigh vacuum, chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 59(27) :3574–3576, dec 1991. doi:10.1063/1.105636. (Cité en page 42.)
- [62] Suryanarayana, C., Seki, I. and Inoue, A. A critical analysis of the glass-forming ability of alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(6) :355–360, mar 2009. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.009. (Cité en page 42.)
- [63] Bundesmann, C., Feder, R., Wunderlich, R., Teschner, U., Grundmann, M. and Neumann, H. Ion beam sputter deposition of Ge films : Influence of process parameters on film properties. *Thin Solid Films*, 589 :487–492, aug 2015. doi:10.1016/j.tsf.2015.06.017. (Cité en page 42.)
- [64] Zhan, T., Xu, Y., Goto, M., Tanaka, Y., Kato, R., Sasaki, M. et al. Phonons with long mean free paths in a-Si and a-Ge. *Applied Physics Letters*, 104(7) :071911, feb 2014. doi:10.1063/1.4866799. (Cité en page 45.)



- [65] Ludwig, A., Zarnetta, R., Hamann, S., Savan, A. and Thienhaus, S. Development of multifunctional thin films using high-throughput experimentation methods. *International Journal of Materials Research*, 99(10) :1144–1149, oct 2008. doi:10.3139/146.101746. (Cité en page 47.)
- [66] Janghorban, A., Pfetzling-Micklich, J., Frenzel, J. and Ludwig, A. Investigation of the Thin-Film Phase Diagram of the Cr-Ni-Re System by High-Throughput Experimentation. *Advanced Engineering Materials*, 16(5) :588–593, may 2014. doi:10.1002/adem.201300430. (Cité en page 47.)
- [67] Koh, Y.K. and Cahill, D.G. Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(7) : 075207, aug 2007. doi:10.1103/PhysRevB.76.075207. (Cité en pages 56, 83 et 84.)
- [68] Pernot, G., Michel, H., Vermeersch, B., Burke, P.G., Lu, H., Rampnoux, J.M. et al. Frequency-Dependent Thermal Conductivity in Time Domain Thermoreflectance Analysis of Thin Films. *MRS Proceedings*, 1347 :mrss11–1347–bb07–07, 2011. doi:10.1557/opl.2011.1277. (Cité en page 56.)
- [69] Joshi, A.A. and Majumdar, A. Transient ballistic and diffusive phonon heat transport in thin films. *Journal of Applied Physics*, 74(1) :31–39, 1993. doi:10.1063/1.354111. (Cité en page 56.)
- [70] Chen, G. Ballistic-Diffusive Equations for Transient Heat Conduction From Nano to Macroscales. *Journal of Heat Transfer*, 124(April 2002) :320, 2002. doi:10.1115/1.1447938. (Cité en page 56.)
- [71] Minnich, a.J., Johnson, J.a., Schmidt, a.J., Esfarjani, K., Dresselhaus, M.S., Nelson, K.a. et al. Thermal Conductivity Spectroscopy Technique to Measure Phonon Mean Free Paths. *Physical Review Letters*, 107(9) :095901, aug 2011. doi:10.1103/PhysRevLett.107.095901. (Cité en page 56.)
- [72] Regner, K.T., Sellan, D.P., Su, Z., Amon, C.H., McGaughey, A.J.H. and Malen, J. Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance. *Nature communications*, 4 :1640, mar 2013. doi:10.1038/ncomms2630. (Cité en page 56.)
- [73] Marshall, C.D., Tokmakoff, A., Fishman, I.M., Eom, C.B., Phillips, J.M. and Fayer, M.D. Thermal boundary resistance and diffusivity measurements on thin YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films with MgO and SrTiO<sub>3</sub> substrates using the transient grating method. *Journal of Applied Physics*, 73(2) :850–857, jan 1993. doi:10.1063/1.353296. (Cité en page 56.)
- [74] Käding, O.W., Skurk, H., Maznev, A.A. and Matthias, E. Transient thermal gratings at surfaces for thermal characterization of bulk materials and thin films. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 61(3) :253–261, sep 1995. doi:10.1007/BF01538190. (Cité en page 56.)

- [75] Johnson, J.A., Maznev, a.a., Cuffe, J., Eliason, J.K., Minnich, A.J., Kehoe, T. et al. Direct Measurement of Room-Temperature Nondiffusive Thermal Transport Over Micron Distances in a Silicon Membrane. *Physical Review Letters*, 110(2) :025901, jan 2013. doi:10.1103/PhysRevLett.110.025901. (Cité en page 57.)
- [76] Collins, K.C., Maznev, A.A., Tian, Z., Esfarjani, K., Nelson, K.A. and Chen, G. Non-diffusive relaxation of a transient thermal grating analyzed with the Boltzmann transport equation. *Journal of Applied Physics*, 114(10) :104302, sep 2013. doi:10.1063/1.4820572. (Cité en page 57.)
- [77] Zeng, L., Collins, K.C., Hu, Y., Luckyanova, M.N., Maznev, A.A., Huberman, S. et al. Measuring Phonon Mean Free Path Distributions by Probing Quasiballistic Phonon Transport in Grating Nanostructures. *Scientific Reports*, 5(1) :17131, dec 2015. doi:10.1038/srep17131. (Cité en page 57.)
- [78] Abarbanel, D. and Maassen, J. Modeling quasi-ballistic transient thermal transport with spatially sinusoidal heating : A McKelvey-Shockley flux approach. *Journal of Applied Physics*, 121(20) :204305, may 2017. doi:10.1063/1.4984202. (Cité en page 57.)
- [79] Vermeersch, B., Carrete, J., Mingo, N. and Shakouri, A. Superdiffusive heat conduction in semiconductor alloys. I. Theoretical foundations. *Physical Review B*, 91(8) :085202, feb 2015. doi:10.1103/PhysRevB.91.085202. (Cité en pages 57, 58, 59 et 62.)
- [80] Vermeersch, B., Mohammed, A.M.S., Pernot, G., Koh, Y.R. and Shakouri, A. Superdiffusive heat conduction in semiconductor alloys. II. Truncated Lévy formalism for experimental analysis. *Physical Review B*, 91(8) :085203, feb 2015. doi:10.1103/PhysRevB.91.085203. (Cité en pages 57, 62, 84 et 87.)
- [81] Péraud, J.P.M. and Hadjiconstantinou, N.G. Extending the range of validity of Fourier's law into the kinetic transport regime via asymptotic solution of the phonon Boltzmann transport equation. *Physical Review B*, 93(4) :045424, jan 2016. doi:10.1103/PhysRevB.93.045424. (Cité en page 57.)
- [82] Schmidt, A.J., Cheaito, R. and Chiesa, M. A frequency-domain thermoreflectance method for the characterization of thermal properties. *Review of Scientific Instruments*, 80(9) :094901, 2009. doi:10.1063/1.3212673. (Cité en page 57.)
- [83] Schmidt, A.J., Cheaito, R. and Chiesa, M. Characterization of thin metal films via frequency-domain thermoreflectance. *Journal of Applied Physics*, 107(2) :1–5, 2010. doi:10.1063/1.3289907. (Cité en page 57.)
- [84] Malen, J.a., Baheti, K., Tong, T., Zhao, Y., Hudgings, J.a. and Majumdar, A. Optical Measurement of Thermal Conductivity Using Fiber Aligned Frequency Domain Thermoreflectance. *Journal of Heat Transfer*, 133(8) :081601, 2011. doi:10.1115/1.4003545. (Cité en page 57.)

- [85] Yuan Gao, Marconnet, A.M., Rong Xiang, Maruyama, S. and Goodson, K.E. Heat Capacity, Thermal Conductivity, and Interface Resistance Extraction for Single-Walled Carbon Nanotube Films Using Frequency-Domain Thermoreflectance. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 3(9) :1524–1532, sep 2013. doi:10.1109/TCPMT.2013.2254175. (Cité en page 57.)
- [86] Regner, K.T., Majumdar, S. and Malen, J.A. Instrumentation of broadband frequency domain thermoreflectance for measuring thermal conductivity accumulation functions. *Review of Scientific Instruments*, 84(6), 2013. doi:10.1063/1.4808055. (Cité en page 57.)
- [87] Yang, J., Maragliano, C. and Schmidt, A.J. Thermal property microscopy with frequency domain thermoreflectance. *Review of Scientific Instruments*, 84(10) :104904, oct 2013. doi:10.1063/1.4824143. (Cité en page 57.)
- [88] Collins, K.C., Maznev, A.a., Cuffe, J., Nelson, K.a. and Chen, G. Examining thermal transport through a frequency-domain representation of time-domain thermoreflectance data. *Review of Scientific Instruments*, 85(12) :124903, dec 2014. doi:10.1063/1.4903463. (Cité en page 57.)
- [89] Vermeersch, B., Pernot, G., Koh, Y.R., Abumov, P. and Shakouri, A. Ballistic heat transport and associated frequency dependence of thermal conductivity in semiconductor alloys. In *13th InterSociety Conference on Thermal and Thermo-mechanical Phenomena in Electronic Systems*, pages 428–434. IEEE, may 2012. doi:10.1109/ITHERM.2012.6231462. (Cité en page 58.)
- [90] Vermeersch, B., Mohammed, A.M.S., Pernot, G., Koh, Y.R. and Shakouri, A. Thermal interfacial transport in the presence of ballistic heat modes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 90(1) :014306, jul 2014. doi:10.1103/PhysRevB.90.014306. (Cité en pages 58, 84, 86 et 87.)
- [91] Vermeersch, B. Compact stochastic models for multidimensional quasiballistic thermal transport. *Journal of Applied Physics*, 120(17) :175102, nov 2016. doi:10.1063/1.4965866. (Cité en page 58.)
- [92] Esfarjani, K., Chen, G. and Stokes, H.T. Heat transport in silicon from first-principles calculations. *Physical Review B*, 84(8) :085204, aug 2011. doi:10.1103/PhysRevB.84.085204. (Cité en page 59.)
- [93] Lacroix, D., Joulain, K. and Lemonnier, D. Monte Carlo transient phonon transport in silicon and germanium at nanoscales. *Physical Review B*, 72(6) :064305, aug 2005. doi:10.1103/PhysRevB.72.064305. (Cité en page 59.)
- [94] Klafter, J., Blumen, A. and Shlesinger, M.F. Stochastic pathway to anomalous diffusion. *Physical Review A*, 35(7) :3081–3085, 1987. doi:10.1103/PhysRevA.35.3081. (Cité en page 62.)

- [95] Chen, J.K., Latham, W.P. and Beraun, J.E. The role of electron–phonon coupling in ultrafast laser heating. *Journal of Laser Applications*, 17(1) :63, 2005. doi:10.2351/1.1848522. (Cité en page 91.)
- [96] Lin, Z., Zhigilei, L.V. and Celli, V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Physical Review B*, 77 :1–17, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.075133. (Cité en page 91.)
- [97] Zheng, X., Cahill, D.G. and Zhao, J.C. Thermal Conductivity Imaging of Thermal Barrier Coatings. *Advanced Engineering Materials*, 7(7) :622–626, jul 2005. doi:10.1002/adem.200500024. (Cité en page 91.)
- [98] Chen, J., Tzou, D. and Beraun, J. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(1-2) :307–316, jan 2006. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.06.022. (Cité en page 91.)
- [99] Ren, Y., Chen, J. and Zhang, Y. Modeling of ultrafast phase changes in metal films induced by an ultrashort laser pulse using a semi-classical two-temperature model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(5-6) :1620–1627, feb 2012. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.11.018. (Cité en page 91.)
- [100] Prinz, S., Häfner, M., Schultze, M., Teisset, C.Y., Bessing, R., Michel, K. et al. Active pump-seed-pulse synchronization for OPCPA with sub-2-fs residual timing jitter. *Optics Express*, 22(25) :31050, 2014. doi:10.1364/OE.22.031050. (Cité en pages 95 et 103.)
- [101] Cinquegrana, P., Cleva, S., Demidovich, A., Gaio, G., Ivanov, R., Kurdi, G. et al. Optical beam transport to a remote location for low jitter pump-probe experiments with a free electron laser. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 17(4) :040702, apr 2014. doi:10.1103/PhysRevSTAB.17.040702. (Cité en page 95.)
- [102] Batysta, F., Antipenkov, R., Green, J.T., Naylor, J.A., Novak, J., Mazanec, T. et al. Pulse synchronization system for picosecond pulse-pumped OPCPA with femtosecond-level relative timing jitter. *Optics Express*, 22(24) :30281, dec 2014. doi:10.1364/OE.22.030281. (Cité en pages 95 et 103.)
- [103] Schwarz, A., Ueffing, M., Deng, Y., Gu, X., Fattahi, H., Metzger, T. et al. Active stabilization for optically synchronized optical parametric chirped pulse amplification. *Optics Express*, 20(5) :5557, feb 2012. doi:10.1364/OE.20.005557. (Cité en pages 100 et 103.)
- [104] Casanova, A., D’Acremont, Q., Santarelli, G., Dilhaire, S. and Courjaud, A. Ultrafast amplifier additive timing jitter characterization and control. *Optics Letters*, 41(5) :898, mar 2016. doi:10.1364/OL.41.000898. (Cité en pages 103 et 105.)