



Étude des phénomènes de transport thermique dans les couches minces par thermoréfectance

Elie Badine

► To cite this version:

Elie Badine. Étude des phénomènes de transport thermique dans les couches minces par thermoréfectance. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2019. Français. NNT : 2019DUNK0530 . tel-02304639

HAL Id: tel-02304639

<https://theses.hal.science/tel-02304639>

Submitted on 3 Oct 2019

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 de doctorat en Cotutelle

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'Université Littoral Côte d'Opale

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

et

L'Université Libanaise

Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie

Spécialité : **Sciences pour l'ingénieur**

Présentée et soutenue publiquement par

BADINE Elie

Le 16 Juillet 2019

Étude des phénomènes de transport thermique dans les couches minces par thermoréfectance

Directeurs de thèse : **Pr. Abdelhak HADJ SAHRAOUI ; Pr. Ziad HERRO**

Co-encadrants de la thèse : **Dr. Nadine ABOUD ; Dr. Mathieu BARDOUX**

Membres du Jury

M. Lionel AIGOUY, Directeur de Recherche CNRS, ESPCI Paris

Rapporteur

M. Wehbeh FARAH, Professeur, Université Saint Joseph

Rapporteur

M. Tony TANNOUS, Professeur associé, Université de Balamand

Examineur

M. Konstantinos TERMENTZIDIS, Chargé de Recherche CNRS, INSA Lyon

Examineur

Résumé

Avec la miniaturisation croissante des systèmes micro et nanoélectroniques, les problématiques thermiques revêtent un enjeu croissant. En effet, la faible taille des composants rend problématique l'évacuation de chaleur. Selon la NASA, 90 % des défaillances sont imputables à des défauts d'interconnexions thermiques et d'après l'US Air Force, 55 % des défaillances électroniques sont attribuables à des effets thermiques.

Devenues très courantes dans les domaines des nanotechnologies et des énergies renouvelables, les couches minces présentent des caractéristiques thermiques propres (confinement) et des défis métrologiques particuliers (taille des échantillons, influence du substrat sur la mesure). Le transfert de chaleur à l'échelle submicrométrique diffère du transfert de chaleur dans les matériaux massifs à cause de l'effet de confinement spatial propre aux nanostructures. Ainsi, la diffusivité thermique α et la conductivité thermique κ de ces couches minces sont des paramètres qui affectent la performance et la durée de vie de ces couches dans une application donnée.

Ce mémoire de thèse porte sur le développement d'un banc de mesure, basé sur les variations de réflectivité d'un matériau en fonction de la température ou thermoréflectance, pour la caractérisation thermique à l'échelle submicrométrique. Dans ce travail, nous avons développé des modèles thermiques tridimensionnels dans des systèmes à deux et trois couches ainsi que les expressions théoriques du signal de thermoréflectance mesuré suite à une excitation thermique de la surface de l'échantillon. Ces expressions ont été développées en tenant compte de l'effet des résistances thermiques aux interfaces. Les modèles ont été validés expérimentalement par des mesures sur des couches minces d'or déposées sur un substrat de silice. Les mesures de thermoréflectance ont été ensuite appliquées à des couches minces d'acide polylactique. Finalement, des couches minces d'oxyde de zinc dopées par différentes concentrations d'aluminium ont été élaborées par voie électrochimique et leurs propriétés thermiques étudiées à l'aide du banc de mesure de thermoréflectance.

Mots-clés : couches minces, confinement spatial, diffusivité thermique, conductivité thermique, thermoréflectance, résistance thermique d'interface

Abstract

With the increasing miniaturization of micro and nanoelectronic systems, the thermal behavior of these systems has become more and more important. The small size of the components makes the heat emitted more troublesome. According to NASA, 90 % of failures are due to thermal interconnection faults and according to the US Air Force, 55 % of electronic failures are attributable to thermal effects.

Most electronic chips are manufactured using thin films technologies ; therefore, the characteristics of thin metal films have been the bottom line in the ongoing research in nanotechnology and renewable energy domain. Nanoscale heat transfer is different from the heat transfer in bulk materials due to the spatial confinement effect specific to nanostructures. Furthermore, the thermal diffusivity α and thermal conductivity κ of these films are critical parameters affecting their performance and lifetime in a given application.

This thesis is devoted to setting up a measurement bench, based on the reflectivity variations of a material as a function of temperature (thermoreflectance), in order to thermally characterize thin films. In this work, a three-dimensional theoretical model is developed in order to describe the temperature distribution in two and three layers systems and obtain the expression of the measured thermoreflectance signal when the surface of the sample is heated by an intensity-modulated Gaussian laser beam. These expressions are obtained by taking into consideration the effect of thermal boundary resistances. These models have been validated experimentally on thin films of gold deposited on fused silica substrate. The thermoreflectance measurements have been then performed on thin films of polylactic acid. Finally, thin films of zinc oxide doped with different concentrations of aluminum have been elaborated during this thesis. The thermal characterization of these films is carried out with the thermoreflectance bench.

Keywords : Thin films, spatial confinement, thermal diffusivity, thermal conductivity, thermoreflectance, thermal boundary resistance.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires de l'Université du Littoral Côte d'Opale, dirigé par le Professeur Abdelhak HADJ SAHRAOUI, et le Laboratoire de Physique Appliquée de l'Université Libanaise, dirigé par le Professeur Ziad HERRO, et a bénéficié d'un soutien financier sous la forme d'une bourse ULCO/UL pendant trois ans.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdelhak HADJ SAHRAOUI, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour avoir suivi avec intérêt ce travail. Je tiens à le remercier pour ses conseils précieux et pour avoir mis à ma disposition tout le nécessaire pour mener à bien ce travail. J'espère qu'il trouvera ici des résultats à la hauteur de ses espérances. Je tiens à le remercier pour les opportunités de participation aux congrès internationaux, je ne les oublierai jamais dans ma vie, auxquels s'ajoutent les discussions scientifiques et sociales.

De même, je souhaite témoigner de ma plus vive reconnaissance à Monsieur Ziad HERRO, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je tiens à le remercier pour m'avoir dirigé tout au long de ce travail, sa disponibilité, ses conseils avisés et le solide soutien ont constitués une aide inestimable.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur Mathieu BARDOUX, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale et mon encadrant de thèse, pour sa disponibilité, sa gentillesse, son soutien et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années de thèse. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui. Je tiens à le remercier pour les nombreux conseils scientifiques et gastronomiques (vins, fromages...)!!

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Madame Nadine ABBOUD, Maître de Conférences à l'Université Libanaise et co-encadrant de thèse, pour sa gentillesse et sa présence d'esprit.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Wehbeh FARAH, professeur à l'Université Saint Joseph de Beyrouth ainsi qu'à Monsieur Lionel AIGOUY, directeur de recherche au CNRS à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Merci pour avoir consacré leur temps à lire le manuscrit et pour leurs remarques très pertinentes.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Konstantinos TERMENTZIDIS, Chargé de recherche au CNRS à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ainsi qu'à Monsieur Tony TANNOUS, Professeur associé à l'Université de Balamand, qui ont bien voulu être examinateurs.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide de différents financeurs qui, au travers de leur soutien matériel, ont reconnu mon travail et m'ont fait confiance : l'Université du Littoral Côte d'Opale et l'Université Libanaise.

Je tiens à remercier le Professeur Edmond ABI AAD, qui m'a fait confiance et m'a donné l'opportunité de préparer cette thèse.

Merci à Monsieur Joseph DGHEIM, professeur à l'Université Libanaise pour sa participation à mon comité de suivi de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Michael DEPRIESTER et Stéphane LONGUEMART, Maîtres de Conférences HDR à l'Université Littoral Côte d'Opale, pour les discussions scientifiques et leur implication dans mes travaux.

Je tiens à remercier le directeur de la Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies à l'Université Libanaise, Professeur Michel NAKHL et le personnel de la plateforme pour leur implication dans mes travaux de thèse : Rana AZAR, Bahia CHALOUHY, Christelle HABIS, Serena KHAIRALLAH et Jimmy RAHME.

J'adresse mes remerciements aux collègues : Sophie ELIET-BAROIS, Pierre-Yves CRESSON, Ghizlane BOUSSATOUR et Isabelle ROCH-JEUNE à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille, pour les échantillons de PLA élaborés et les dépôts de couches minces d'or.

J'adresse mes remerciements à Benoît DUPONCHEL et Fabrice GOUTIER, pour leur implication indirecte dans mes travaux. Merci pour leur sympathie et leur gentillesse.

Mes sincères remerciements vont à l'équipe administrative, en particulier à Virginie PICOTIN et Véronique VANVINCQ pour leur gentillesse et leur aide administrative indispensable.

Une pensée spéciale à Eliane BSAIBESS, ma collègue de bureau, dont le soutien s'est avéré inestimable. On a passé ensemble des moments inoubliables!! Je te souhaite le succès partout et pour toute la vie. Une pensée très spéciale à mes frères Jonathan ABI RAAD, Jimmy JARJOURA, Rudy BAHOUTH, Georges IRMO, Paul IRMO,

Rani HANNA et Michel NASRALLAH, merci pour votre soutien.

Je désire en outre remercier les permanents et doctorants de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires pour leur sympathie et leur amitié. Nous avons partagé de bons moments : Yahia BOUSSOUALEM, Abdelylah DAOUDI, Sylvain DELENCLOS, Abdelaziz ELASS, Benoît ESCORNE, Philippe HUS, Corinne KOLINSKY, Dharmendra PRATAP SINGH, Said BELLAFKIH, Kirill KONDRATENKO et Allen MATHEW.

Un merci tout aussi sincère à mes sœurs Maro et Zanzoun, à mon neveu Gio et à mes tantes Nour, Samira et Rosette. Merci tout simplement pour votre présence et soutien à chaque instant de ma vie.

Je remercie ma papou, ma partenaire de vie, Rebecca, pour son soutien quotidien et son enthousiasme contagieux à l'égard de mon succès et ma joie dans la vie. Merci d'être présente à chaque instant pendant ces trois ans, je me tiens à vie ces souvenirs !

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée à ma mère Hanné. Sa présence et ses encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais. Merci pour ton amour et ton soutien inconditionnels, j'espère que tu es fière de moi ! Merci pour tes sacrifices tout au long de ma vie, cela m'a aidé à être la personne que je suis aujourd'hui, je t'aime Hannouch !!

Enfin, j'ai dans mon cœur une pensée pour la mémoire de mon père Georges, tu m'as dit toujours « Que DIEU te protège », j'en suis sûre aujourd'hui que, DIEU qui m'accompagne toujours, nous protège tous les deux. Ma foi en lui m'a toujours été un grand secours. Je te dédie ce travail cher père !

1.3.2.5	Interaction phonon-phonon	28
1.3.2.6	Effets de dimension et du libre parcours moyen des phonons sur la conductivité thermique du réseau . . .	30
1.3.2.7	Interaction phonon-défaut	31
1.3.3	Effet de confinement	33
1.4	Métrologie thermique et techniques de mesure	35
1.4.1	Métrologie thermique	35
1.4.2	Effet photothermique	36
1.4.3	Techniques de mesure	37
1.4.3.1	Méthode 3ω	38
1.4.3.2	Méthode flash	40
1.4.3.3	Effet mirage	42
1.4.3.4	Radiométrie photothermique	44
1.4.3.5	Thermoréfectance	46
1.4.4	Choix d'une technique pour la caractérisation thermique des matériaux	49
2	Thermoréfectance pompe-sonde et modélisation du transfert thermique	51
2.1	Techniques de thermoréfectance	52
2.1.1	Principe général	52
2.1.2	Relation entre la variation de la réflectivité et la variation de la température	53
2.2	Thermoréfectance dans le domaine temporel	54
2.2.1	Réponse thermique d'un matériau soumis à un train d'impul- sions dans la TDTR	55
2.2.2	Caractérisation thermique à l'aide de la TDTR	59
2.3	Thermoréfectance dans le domaine fréquentiel	60
2.3.1	Principe et applications	60
2.3.2	Avantages et inconvénients de la FDTR	61
2.4	Configuration à deux couches : modélisation thermique dans le cas d'une couche mince sur un substrat	62
2.4.1	Distribution de la température : cas unidimensionnel	62
2.4.2	Distribution de la température : cas tridimensionnel	65
2.4.3	Signal détecté par thermoréfectance	69

2.4.4	Calcul du signal de thermoréfectance en utilisant la notion du rayon effectif	72
2.4.5	Analyse du signal de thermoréfectance à travers une procédure d'approximation asymptotique	74
2.4.6	Validation du modèle	76
2.4.7	Modèle tridimensionnel tenant compte de la résistance thermique d'interface	79
2.5	Configuration à trois couches : modélisation thermique dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat et recouverte d'un film transducteur	82
2.5.1	Distribution de la température : cas unidimensionnel	82
2.5.2	Distribution de la température : cas tridimensionnel	86
2.5.3	Modèle tridimensionnel tenant compte de la résistance thermique d'interface	89
3	Caractérisation thermique de couches minces	93
3.1	Mise en place d'un dispositif de thermoréfectance à balayage de faisceau	93
3.1.1	Principe de la FDTR-O	93
3.1.2	Dispositif expérimental	94
3.1.3	Description du matériel	96
3.1.3.1	Laser pompe modulé	96
3.1.3.2	Laser sonde et photodiode	97
3.1.3.3	Le microscope	99
3.1.3.4	La détection synchrone	99
3.1.3.5	Moteur	100
3.2	Configuration à deux couches : étude d'une couche mince d'or	101
3.2.1	Caractéristiques de l'échantillon	101
3.2.2	Mesure des paramètres thermiques	103
3.2.2.1	Amplitude et phase du signal de thermoréfectance	103
3.2.2.2	Ajustement des données expérimentales sans tenir compte de la résistance thermique d'interface	105
3.2.2.3	Analyse basée sur l'approximation asymptotique	110
3.2.2.4	Comparaison des résultats	113

3.2.2.5	Ajustement numérique des données expérimentales en tenant compte de la résistance thermique d'interface	115
3.3	Configuration à trois couches : étude de couches minces de PLA	117
3.3.1	Acide polylactique : caractéristiques et applications	118
3.3.2	Préparation des échantillons	119
3.3.3	Mesure des paramètres thermiques	120
3.3.3.1	Amplitude et phase du signal de thermoréfectance	120
3.3.3.2	Ajustement des données expérimentales sans tenir compte des résistances thermiques d'interfaces	122
3.3.3.3	Ajustement des données expérimentales en tenant compte des résistances thermiques d'interfaces	125
3.4	Configuration à trois couches : étude de couches minces de ZnO syn- thétisées par voie électrochimique	127
3.4.1	Propriétés du ZnO et ses applications	127
3.4.2	Élaboration de couches minces de ZnO par voie électrochimique	129
3.4.2.1	Principe d'élaboration et montage expérimental	129
3.4.2.2	Processus chimique	132
3.4.2.3	Démarche expérimentale	133
3.4.2.4	Dopage de l'oxyde de zinc par l'aluminium	135
3.4.3	Caractérisation thermique de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium	137
3.4.3.1	Amplitude et phase du signal de thermoréfectance	137
3.4.3.2	Ajustement des données expérimentales	140
	Conclusion générale et perspectives	143
	Bibliographie	147

Table des figures

1.1	Classement des ondes électromagnétiques par longueur d'onde.	6
1.2	Flux entrant et sortant d'un élément d'épaisseur dx d'un système unidimensionnel.	10
1.3	Ordre de grandeur de la conductivité thermique pour divers états de la matière dans les conditions normales de température et de pression [8].	13
1.4	Analogie entre la conduction thermique et électrique.	13
1.5	Représentation schématique de κ d'un gaz de molécules telle qu'elle est décrite par la théorie cinétique des gaz. La longueur des flèches représente l'énergie cinétique des molécules.	16
1.6	Variation du rapport $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ en fonction de la température dans le cuivre très pur [10].	20
1.7	Chaîne linéaire à un atome par maille.	22
1.8	Loi de dispersion pour une chaîne linéaire à un atome par maille. . . .	24
1.9	Capacité thermique phonique en fonction de la température réduite. . .	27
1.10	Représentation schématique et à deux dimensions des processus «normaux» et «umklapp».	30
1.11	Représentation schématique de la variation en température du libre parcours moyen l_p et de la conductivité thermique κ_p des phonons. . .	31
1.12	Effet des isotopes sur la conductivité thermique de l'hélium solide maintenu à une pression de 85 atm.	32
1.13	Interactions subies par un phonon dans un film mince [24].	34
1.14	Effets photothermiques et secondaires.	37
1.15	Géométrie du dispositif de mesure 3ω	38
1.16	Principe de la méthode flash.	41
1.17	Principe de l'effet mirage.	43
1.18	Principe de la détection photothermique par radiométrie infrarouge. . .	44

1.19	Principe de la détection photothermique par thermoréfectance.	47
2.1	Train d'impulsions pompe (a) non modulé (b) modulé par une fonction $(1 + \cos(2\pi f_m t))$	55
2.2	Réponse thermique impulsionnelle de l'échantillon soumis à une impulsion femtoseconde.	56
2.3	Réponse thermique d'un matériau (a) cas d'une excitation non modulée (b) cas d'une modulation en $(1 + \cos(2\pi f_m t))$	57
2.4	Configuration synchrone de la TDTR.	58
2.5	Configuration asynchrone de la TDTR.	58
2.6	Configuration de l'échantillon étudié par thermoréfectance.	62
2.7	Géométrie utilisée pour la modélisation tridimensionnelle.	66
2.8	Redistribution uniforme de l'intensité du faisceau sonde décalé sur un anneau axisymétrique.	70
2.9	Variation de l'amplitude normalisée en fonction de la distance entre les deux faisceaux pour plusieurs fréquences.	77
2.10	Variation de la phase normalisée en fonction de la distance entre les deux faisceaux pour plusieurs fréquences.	77
2.11	Variation du logarithme de l'amplitude normalisée multipliée par $\sqrt{r}$ en fonction de la distance entre les deux faisceaux.	78
2.12	Variation de la fonction f en fonction de ω	78
2.13	Variation de la fonction g en fonction de $\sqrt{\omega}$	79
2.14	Variation de l'amplitude normalisée à 100 kHz pour différentes valeurs de la résistance thermique d'interface.	81
2.15	Variation de la phase normalisée à 100 kHz pour différentes valeurs de la résistance thermique d'interface.	81
2.16	Configuration à trois couches de l'échantillon étudié par thermoréfectance.	83
2.17	Géométrie à trois couches utilisée pour la modélisation tridimensionnelle.	87
3.1	Principe de mesure par FDTR avec balayage du faisceau pompe.	94
3.2	Banc de mesure des propriétés thermiques avec la technique FDTR-O.	95
3.3	Dispositif expérimental.	96
3.4	Réfectance des métaux en fonction de la longueur d'onde [135].	98

3.5	Déplacement du faisceau pompe sur la surface de l'échantillon suite à un déplacement du moteur.	101
3.6	Échantillon d'or sur substrat silice.	102
3.7	Variation de la réflectivité de l'or en fonction de la longueur d'onde.	102
3.8	Détermination du rayon du faisceau pompe : la conversion du nombre de pixels en micromètres a été effectuée grâce à une règle micrométrique.	103
3.9	Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation.	105
3.10	Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation.	105
3.11	Ajustement numérique de l'amplitude normalisée.	106
3.12	Ajustement numérique de la phase normalisée.	107
3.13	Analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés et par la méthode des « most squares error analysis »	108
3.14	Sensibilité de l'amplitude normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la conductivité thermique à 150 kHz.	109
3.15	Sensibilité de la phase normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la conductivité thermique à 150 kHz.	109
3.16	Sensibilité de l'amplitude normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la diffusivité thermique à 150 kHz.	110
3.17	Sensibilité de la phase normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la diffusivité thermique à 150 kHz.	110
3.18	Variation de $\ln(A_n \sqrt{r})$ en fonction de la distance entre les deux faisceaux.	111
3.19	Ajustement linéaire de la phase normalisée.	111
3.20	Variation de la fonction f en fonction de ω	112
3.21	Variation de la fonction g en fonction de $\sqrt{\omega}$	112
3.22	Ajustement numérique de l'amplitude normalisée en considérant la résistance thermique d'interface.	115
3.23	Ajustement numérique de la phase normalisée en considérant la résistance thermique d'interface.	116
3.24	Configuration de l'échantillon de PLA.	120

3.25	Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 200 nm.	120
3.26	Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 200 nm.	121
3.27	Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 400 nm.	121
3.28	Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 400 nm.	122
3.29	Ajustement numérique de l'amplitude normalisée.	123
3.30	Ajustement numérique de la phase normalisée.	123
3.31	Maille primitive de la phase hexagonale du ZnO.	127
3.32	Montage électrochimique à trois électrodes.	131
3.33	Disposition des électrodes immergées dans l'électrolyte.	134
3.34	Banc de croissance par voie électrochimique et déroulement de la croissance.	134
3.35	Courbes d'ampérométrie obtenues lors de l'électrodéposition après 40 secondes et trois heures de croissance.	135
3.36	Dépôt obtenu à la fin de la croissance, l'échantillon étant placé dans un four.	135
3.37	Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le ZnO non dopé.	138
3.38	Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le ZnO non dopé.	138
3.39	Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance à une fréquence de modulation de 100 kHz pour le ZnO dopé à l'aluminium.	139
3.40	Phase normalisée du signal de thermoréfectance à une fréquence de modulation de 100 kHz pour le ZnO dopé à l'aluminium.	139
3.41	Conductivité thermique mesurée et retrouvées dans la littérature pour différentes épaisseurs d'oxyde de zinc.	141
3.42	Évolution de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de l'oxyde de zinc en fonction du pourcentage massique d'aluminium.	141

Liste des tableaux

1.1	Rapports $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ déterminés à 273 K pour divers métaux purs.	19
1.2	Températures de Debye θ_D déterminées expérimentalement par ajustement des mesures de $C_v^{\text{réseau}}$ [14].	27
2.1	Paramètres d'entrée du programme de simulation pour la génération de l'amplitude et de la phase.	76
2.2	Valeurs des pentes A et B obtenues pour chaque fréquence de modulation.	78
2.3	Valeurs des pentes p et q ainsi que celles de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique de la couche d'or.	79
3.1	Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince d'or à partir d'un ajustement numérique. . .	107
3.2	Valeurs des pentes A_i et B_i obtenues pour chaque fréquence de modulation f_i	112
3.3	Valeurs de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique de la couche mince d'or obtenues à l'aide de la méthode d'approximation asymptotique.	113
3.4	Incertitudes sur les valeurs des pentes p et q	114
3.5	Détermination de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique de la couche mince d'or et de la résistance thermique à l'interface or/silice à partir d'un ajustement numérique.	116
3.6	Calcul des différences relatives.	117
3.7	Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de 200 nm de PLA à partir d'un ajustement numérique.	124

3.8	Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de 400 nm de PLA à partir d'un ajustement numérique.	124
3.9	Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de PLA et de la résistance thermique à l'interface PLA/silicium à partir d'un ajustement numérique tout en négligeant $R_{1_{th}}$	126
3.10	Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de PLA et des résistances thermiques aux interfaces à partir d'un ajustement numérique.	126
3.11	Échantillons obtenus pour différentes concentrations de dopant.	137
3.12	Paramètres thermiques des couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.	140

Liste des Abréviations

DSC	Differential Scanning Calorimetry
TDTR	Time Domain ThermoReflectance
FDTR	Frequency Domain ThermoReflectance
FDTR-O	Frequency Domain ThermoReflectance with Offset
PLA	PolyLactic Acid
PhTT	Phénomènes de Transport Thermique
IEMN	Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie
LPA	Laboratoire de Physique Appliquée
UDSMM	Unité de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
TCO	Transparent Conductive Oxides

Liste des Symboles

M	Émittance totale
h	Constante de planck
c	Célérité de la lumière
k_B	Constante de Boltzmann
h_c	Coefficient de transfert par convection
R_{th}	Résistance thermique d'interface
v	Vitesse d'une particule
Z	Numéro atomique
$\vec{E}$	Champ électrique
e	Charge de l'électron
m	Masse
$\vec{J}$	Densité du courant
C	Chaleur spécifique
l	Libre parcours moyen
L_0	Nombre de Lorenz
$\vec{q}$	Vecteur d'onde
K	Constante de raideur
N_T	Nombre de phonons
$K(f)$	Fonction de transfert électronique
f	Fréquence de modulation
F_0	Densité du flux généré
e	Effusivité thermique
R_p	Rayon du faisceau pompe
R_s	Rayon du faisceau sonde
R_e	Rayon effectif
E_{eq}	Potentiel à l'équilibre
$D(\omega)$	Densité de modes

s	Nombre d'onde complexe associé à la fréquence spatiale λ
ΔU	Variation d'énergie interne
ΔR	Variation de réflectivité
σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzmann
A_n	Amplitude normalisée
ϕ	Flux de chaleur
ϵ	Émissivité
α	Diffusivité thermique
κ	Conductivité thermique
κ_e	Conductivité thermique électronique
κ_p	Conductivité thermique phonique
σ_e	Conductivité électrique
ρ	Masse volumique
ω_D	Pulsation de Debye
θ_D	Température de Debye
φ_n	Phase normalisée
γ	Coefficient de réflexion des ondes thermiques
σ_i	Nombre d'onde complexe
μ_i	Longueur de diffusion thermique
δ	Différence relative
Θ	Coefficient de thermoréflectivité

*Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de
mon père **Georges**, qui m'a toujours poussé et motivé.*

*Je lui avais promis, et j'ai tenu promesse. J'espère que, du
monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste
comme preuve de reconnaissance de la part d'un fils qui a
toujours prié pour le salut de son âme.*

Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

Il vaut mieux viser la perfection et la
manquer que viser l'imperfection et
l'atteindre.

Bertrand RUSSELL

Introduction

Les films minces constituent depuis quelques années un champ très actif dans le domaine de la recherche en sciences et technologies : plus de 1 240 000 articles ont été publiés sur le sujet depuis l'année 2000. Les films minces sont présents dans de nombreuses technologies et peuvent faire l'objet d'études pour des raisons fondamentales et applicatives. Du point de vue des applications, citons par exemple le domaine des nanotechnologies (diodes laser, super-réseaux pour le contrôle thermique), celui des énergies renouvelables (capteurs photovoltaïques) ou de la sécurité (capteurs de gaz, détecteurs d'incendie). D'un point de vue fondamental, les caractéristiques du transfert de chaleur aux échelles submicrométriques sont modifiées par rapport à celles du matériau massif (bulk) en raison de l'effet de confinement spatial propre aux nanostructures. Cet effet de confinement introduit une diminution de la conductivité thermique lorsque les échelles sont inférieures au micromètre. Se référer alors aux données qui ne sont disponibles dans la littérature que pour les échantillons massifs, conduirait à des erreurs de dimensionnement. La compréhension fine des phénomènes de transport thermique améliore le dimensionnement des composants dans les nouvelles technologies ayant recours à l'utilisation de matériaux en couches minces, réduit la fréquence des défaillances de ces composants et minimise ainsi le coût d'exploitation de ces systèmes. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de mesurer les paramètres thermiques de films minces et de modéliser le transfert de chaleur dans ces systèmes.

L'étude du comportement thermique des couches minces nécessite de disposer de techniques performantes de mesure des paramètres thermiques. Les méthodes photothermiques, bien adaptées à ce genre de mesure, consistent à perturber un matériau à l'aide d'une excitation lumineuse d'intensité modulée (domaine fréquentiel) ou pulsée (domaine temporel), généralement un faisceau laser. Suite à la perturbation, la réponse du matériau est fonction de ses propriétés thermiques et optiques ainsi que de la géométrie du faisceau excitateur et de la configuration du détecteur.

La manière dont la détection de la réponse thermique est réalisée définit la technique photothermique utilisée. Ces techniques permettent de mesurer, sans contact et avec précision, les caractéristiques thermiques de différents matériaux. La thermoréfectance est la technique photothermique la plus adaptée à l'étude des propriétés thermiques des couches minces. Il s'agit d'un microscope photothermique bâti autour d'un dispositif de type pompe-sonde qui fonctionne à très hautes fréquences de modulation et permet de sonder la matière sur de faibles épaisseurs.

L'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) développe depuis longtemps des thématiques de recherche sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux fonctionnels pour des applications dans les domaines électronique, optique et thermique. L'équipe « Phénomènes de Transport Thermique » (PhTT) du laboratoire dispose également d'un savoir-faire dans le développement des techniques photothermiques. Son expertise est reconnue dans le domaine de la caractérisation des propriétés thermophysiques de matériaux solides ou liquides à haute ou basse température. Dans ce cadre, l'équipe « PhTT » de l'UDSMM, a orienté une partie de ses thématiques de recherche vers la caractérisation thermique de couches minces (thermoélectriques, électrocaloriques, ...).

Ce travail de thèse concerne la mise en place d'un banc de mesure par thermoréfectance pour mesurer les paramètres thermiques de couches d'épaisseur submicrométrique, de matériaux inorganiques (or, oxyde de zinc) et organique (acide polylactique). Nous avons développé différentes approches théoriques afin qu'à l'aide de ce banc de mesure, nous puissions déterminer simultanément la conductivité thermique, la diffusivité thermique, la capacité thermique et les résistances thermiques d'interfaces.

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale des différentes modes de transfert de la chaleur ainsi que des propriétés thermophysiques auxquelles on s'intéresse dans ce travail de thèse : conductivité thermique κ , diffusivité thermique α et capacité thermique massique c_p . Le transfert thermique par conduction dans les couches minces est présenté dans ce chapitre afin de mieux comprendre l'effet de confinement spatial dans ces couches minces. Après de brefs rappels sur les effets photothermiques, un inventaire des techniques de caractérisation thermique les plus utilisées est effectué afin de les comparer.

La technique de caractérisation thermique par thermoréfectance dans le domaine temporel et fréquentiel sera présentée dans le deuxième chapitre. Dans ce travail, nous avons utilisé une variante de cette technique, basée sur un balayage spatial du faisceau pompe par rapport au faisceau sonde. Dans une seconde partie de ce chapitre, nous proposons et développons différents modèles théoriques décrivant le signal de thermoréfectance. Ces modèles de transfert thermique tiennent compte de la diffusion tridimensionnelle de la chaleur. Ils sont présentés pour différentes configurations à deux couches et à trois couches, et cela en tenant compte des résistances thermiques d'interfaces. Le modèle thermique a été validé par comparaison avec une méthode d'approximation asymptotique présentée et détaillée dans ce chapitre. Ces différents modèles sont à la base de la nouvelle méthodologie que nous proposons dans ce travail pour la mesure simultanée des paramètres thermiques d'une couche mince et des résistances thermiques d'interfaces.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental mis en place pour les mesures de thermoréfectance. Les résultats des mesures sur un échantillon commercial en or sont présentés afin de valider le fonctionnement de ce banc de mesure. Les valeurs obtenues pour les paramètres thermiques de la couche mince d'or par les méthodes d'ajustement numérique et d'approximation asymptotique sont comparées dans ce chapitre. Une deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur des couches minces d'acide polylactique (PLA). Enfin, l'élaboration par voie électrochimique des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), réalisée au sein du Laboratoire de Physique Appliquée de l'Université Libanaise, est décrite dans la dernière partie. Les résultats de l'étude des propriétés thermiques de ces couches minces, dopées ou non à l'aluminium, sont donnés.

Finalement, une conclusion résumant les principaux résultats obtenus est présentée et quelques perspectives seront proposées.

Chapitre 1

Phénomènes de transport thermique

L'objectif de ce chapitre est de préparer le lecteur aux problématiques liées à la caractérisation thermique de la matière par la mesure de ses propriétés thermophysiques. Dans un premier temps, les différents modes du transfert de chaleur seront exposés de manière à introduire les notations, les propriétés et le vocabulaire du transfert thermique. Dans un second temps, le transfert par conduction dans les couches minces solides sera détaillé afin de mieux comprendre l'évolution des propriétés thermiques d'un matériau en passant du massif au film mince. Dans la dernière partie de ce chapitre, différentes techniques de caractérisation thermique seront décrites.

1.1 Généralités sur les modes de transfert de la chaleur

Le second principe de la thermodynamique indique que la chaleur diffuse d'un point à une température donnée vers un autre à température plus basse [1, 2]. Le transfert thermique correspond à un transport d'énergie à un niveau microscopique. Le transfert de chaleur dans un milieu ou entre deux milieux s'effectue selon trois modes : le rayonnement, la convection et la conduction thermiques. Le transfert par rayonnement thermique est l'échange de chaleur par rayonnement électromagnétique entre deux surfaces séparées dans l'espace par un milieu transparent au rayonnement thermique. Le transfert par convection régit les échanges faisant intervenir un fluide en mouvement. Ces deux types de transfert interviennent souvent dans les liquides et les gaz. Enfin, la conduction thermique correspond à la propagation

de la chaleur à travers une substance sans transport de matière. Ce dernier mode prédomine dans les matériaux solides opaques.

Une combinaison de ces trois modes de transferts thermiques apparaît souvent dans la réalité. Cependant, en fonction des conditions expérimentales et de l'état de la matière, l'un de ces trois modes prédomine. Dans notre étude et pour le cas des solides opaques, les transferts thermiques sont seulement gouvernés par la conduction thermique et le point de départ sera toujours l'équation de diffusion de la chaleur. La convection et le rayonnement seront négligés : en effet, dans les solides, le rayonnement est inexistant sauf dans les matériaux transparents et la convection thermique, qui nécessite un mouvement relatif de particules, est exclue à cause de la structure cristalline des solides.

1.1.1 Transfert de chaleur par rayonnement

Le transfert de chaleur par rayonnement entre un matériau et son environnement est lié à l'émission d'ondes électromagnétiques. La figure 1.1 montre les différents types d'ondes électromagnétiques et les longueurs d'ondes correspondantes qui interviennent dans ce rayonnement thermique, caractérisé par des longueurs d'ondes

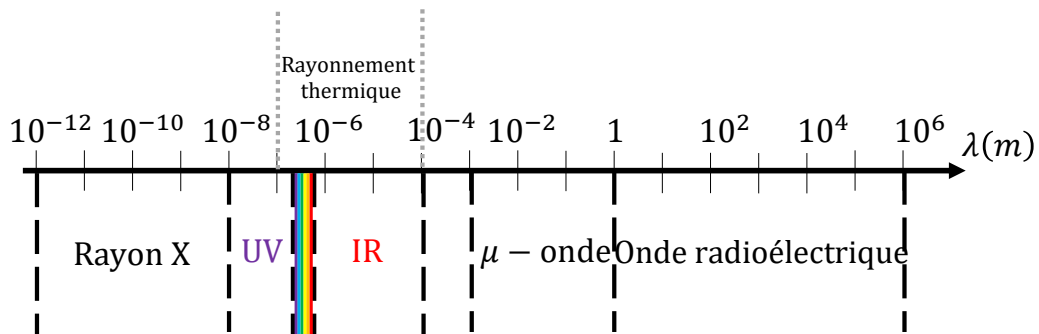


FIGURE 1.1 – Classement des ondes électromagnétiques par longueur d'onde.

comprises entre 0,1 et 100 μm [3]. Il inclut le domaine du visible et n'occupe qu'une faible portion du spectre d'ondes électromagnétiques. L'énergie émise par les différents corps est déterminée par comparaison à celle qu'émettrait un corps noir dans les mêmes conditions. Ce dernier est défini comme étant un corps qui émettrait à une

température donnée, un maximum d'énergie pour chaque longueur d'onde. L'émittance monochromatique $M_\lambda(\lambda, T)$ d'un corps noir est donnée par la loi de Planck :

$$M_\lambda(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{k_B \lambda T}\right) - 1} \quad (1.1)$$

où h est la constante de Planck, c est la célérité des ondes électromagnétiques dans le vide et k_B est la constante de Boltzmann. La longueur d'onde λ_m pour laquelle l'émission est maximale dépend de la température T et elle est donnée par la loi de Wien :

$$\lambda_m T = 2898 \mu\text{m K} \quad (1.2)$$

L'émittance totale $M(T)$ d'un corps noir est obtenue par l'intégration de la formule de Planck sur toutes les longueurs d'onde de l'émittance monochromatique. $M(T)$ n'est plus fonction que de la température et elle est formulée par la loi de Stefan-Boltzmann :

$$M(T) = \sigma_{SB} T^4 \quad (1.3)$$

où $\sigma_{SB} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3}$ est la constante de Stefan-Boltzmann. L'énergie émise par les différents corps est liée à l'émittance totale $M(T)$ d'un corps noir à travers l'émissivité ϵ . Ce paramètre dépend de la nature physico-chimique et de l'état de surface du matériau. Il varie avec la longueur d'onde, la direction d'émission et la température de surface. Dans le cas d'un corps gris isotrope où l'émissivité est indépendante de la longueur d'onde et de la direction d'émission, le flux du rayonnement émis ϕ_e (W m^{-2}) en fonction de la température est donné par la relation :

$$\phi_e = \epsilon \sigma T^4 \quad (1.4)$$

Dans le cas où le matériau échange du rayonnement avec un environnement à la température T_e et en supposant que son absorptivité a est égale à son émissivité, le flux net transféré du matériau vers son environnement s'écrit de la façon suivante :

$$\phi_{net} = \phi_e - \phi_{\text{absorbé}} = \epsilon \sigma (T^4 - T_e^4) \quad (1.5)$$

1.1.2 Transfert de chaleur par convection

Ce mode d'échange de chaleur se produit à travers un transfert de masse [4]. Il est généralement prépondérant dans les fluides. Selon la nature du mécanisme qui provoque le transfert de masse, on distingue :

- La convection naturelle, où l'écoulement est dû à la différence de masse volumique entre différentes parties du fluide, qui elle-même résulte d'une différence de température. Cette convection naturelle dépend des propriétés mécaniques et thermiques du fluide.
- La convection forcée, qui se produit quand le mouvement du fluide est imposé par une intervention extérieure au système. Ces transferts thermiques, très souvent utilisés dans les échangeurs thermiques, sont la conséquence du mouvement du fluide forcé indépendant de la différence de température.

Compte tenu du lien entre les transferts de masse et de chaleur, le régime d'écoulement doit être pris en compte. En considérant l'écoulement d'un fluide sur une surface solide, on peut distinguer le régime laminaire du régime turbulent. En régime laminaire, l'écoulement s'effectue par des couches pratiquement indépendantes, on trouve ainsi un échange par conduction dans une direction normale à deux filets adjacents et un échange convectif dans toutes les autres directions. En revanche, dans le cas d'un régime turbulent, l'échange convectif est plus important que l'échange par conduction. Seule la sous-couche laminaire (celle en contact avec le solide), dont la vitesse d'écoulement est considérée comme nulle, contribue à l'échange de chaleur par conduction.

Le flux de chaleur ϕ (W m^{-2}) transmis par convection à l'interface solide/fluide, quel que soit le type de convection et le régime d'écoulement, est exprimé par la loi de Newton :

$$\phi = h_c(T_s - T_f) = h\Delta T \quad (1.6)$$

où T_s et T_f sont respectivement la température de surface du solide et celle du fluide loin de la paroi et h_c , exprimé en $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$, représente le coefficient de transfert de chaleur par convection. Ce coefficient dépend des caractéristiques du fluide, de l'écoulement, du type de convection, de la forme de la surface d'échange et de la température. Ainsi, l'étude des transferts par convection se réduit finalement à trouver les moyens permettant de déterminer h_c . Dans les cas plus complexes où une

solution analytique ne peut pas être établie, on utilise des relations empiriques déduites de l'expérimentation. L'application d'une analyse dimensionnelle montre que la relation liant le flux de chaleur transféré par convection aux variables dont il peut dépendre peut être recherchée sous la forme d'une relation entre trois nombres adimensionnels :

Convection naturelle : $Nu = f(Gr, Pr)$

Convection forcée : $Nu = f(Re, Pr)$

définis tels que [3] :

- Nombre de Nusselt : $Nu = \frac{hD}{\kappa}$
- Nombre de Grashof : $Gr = \frac{\beta g \Delta T \rho^2 D^3}{\mu^2}$
- Nombre de Prandtl : $Pr = \frac{c_p \mu}{\kappa}$
- Nombre de Reynolds : $Re = \frac{\rho u D}{\mu}$

où D (m) est une dimension caractéristique du système, β (K^{-1}) est le coefficient de dilatation du fluide, g ($m s^{-2}$) est l'accélération de la pesanteur, ρ ($kg m^{-3}$) est la masse volumique, c_p ($J kg^{-1} K^{-1}$) est la capacité thermique massique, u ($m s^{-1}$) est la vitesse moyenne du fluide et μ ($kg m^{-1} s^{-1}$) est sa viscosité dynamique. Finalement, à partir de la valeur de Re ou Gr et de Pr et de la configuration du système, on pourra déterminer la fonction de corrélation f , calculer la valeur du nombre de Nusselt et ainsi déterminer la valeur du coefficient de convection h_c .

Cependant, dans des situations où les différences de température mises en jeu sont faibles et où les dimensions des échantillons sont en dessous du millimètre, le nombre de Grashof est très petit et le régime est considéré comme statique [5]. Dans ce cas, les transferts thermiques liés à la convection naturelle sont négligeables et le transfert de chaleur est seulement dû à la conduction dans le fluide [6].

1.1.3 Transfert de chaleur par conduction

La conduction thermique est le mode de transfert d'énergie dans un système en raison des interactions entre ses particules lorsqu'un gradient de température existe au sein du système. Ce mode de transfert de chaleur, qui prédomine dans les solides, a été décrit pour la première fois par le mathématicien et physicien français Joseph Fourier en 1822. Sa théorie analytique de la chaleur [7] a permis d'aboutir à ce que l'on appelle aujourd'hui la loi de Fourier, qui relie le flux de chaleur $\vec{\phi}$ à la conductivité thermique κ du système et au gradient de température $\vec{\nabla}T$ par la

relation :

$$\vec{\phi} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (1.7)$$

Cette équation indique que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température. Ce coefficient de proportionnalité κ peut dépendre de la température et il est défini dans chaque direction de l'espace si le milieu étudié est anisotrope. Le signe négatif est introduit afin de décrire le fait que le flux de chaleur s'établit des hautes vers les basses températures, ce qui satisfait au second principe de la thermodynamique [8]. Dans le but de déterminer l'expression de la température dans un solide en utilisant la loi de Fourier, on considère le système unidimensionnel représenté sur la figure 1.2. Dans le cas général où la température est variable au cours du

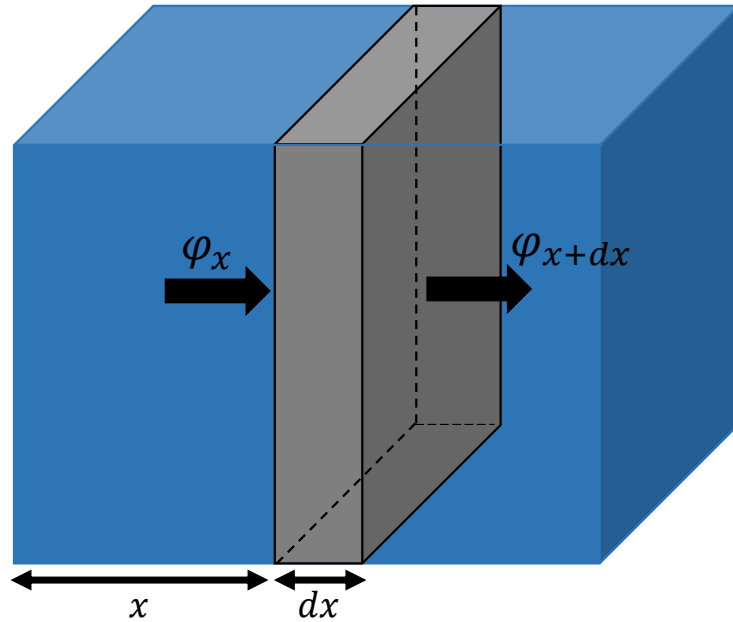


FIGURE 1.2 – Flux entrant et sortant d'un élément d'épaisseur dx d'un système unidimensionnel.

temps et une source de chaleur est présente dans ce système, le bilan énergétique de l'élément d'épaisseur dx et de surface A s'écrit :

$$\varphi_x + \varphi_g = \varphi_{x+dx} + \Delta U \quad (1.8)$$

où φ_x (W) et φ_{x+dx} sont les flux de chaleur entrant et sortant de l'élément, φ_g est le flux générée au sein de l'élément et ΔU correspond à la variation de l'énergie

interne. Ainsi :

$$-A \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right)_x + \dot{q} A dx = -A \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x+dx} + \rho c_p A \frac{\partial T}{\partial t} dx \quad (1.9)$$

où $\dot{q}$ (W m^{-3}) est la densité volumique d'énergie générée, ρ (kg m^{-3}) est la masse volumique et c_p ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) est la chaleur spécifique massique à pression constante. Sachant que :

$$\left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x+dx} = \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right)_x + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \quad (1.10)$$

nous obtenons ainsi l'équation unidimensionnelle de la chaleur :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.11)$$

Dans le cas tridimensionnel, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.12)$$

Cette dernière équation correspond au cas général de conduction de la chaleur.

Dans la majorité des cas étudiés tout au long de ce travail, le milieu étudié sera :

- Isotrope ($\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = \kappa$).
- Homogène (κ ne dépend que de la température).

En considérant des domaines de température où κ peut être supposée constante, l'équation de la chaleur est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \vec{\nabla}^2 T + \frac{\dot{q}}{\rho c_p} \quad (1.13)$$

où α est la diffusivité thermique du milieu exprimée en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$: elle caractérise la vitesse de propagation du flux de chaleur à travers un matériau. En l'absence de génération d'énergie à l'intérieur du système, l'équation 1.13 se réduit à l'équation de diffusion de la chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \vec{\nabla}^2 T \quad (1.14)$$

Dans l'analyse d'un problème de conduction thermique, la résolution de l'équation de la chaleur permet de déterminer la répartition spatiale et l'évolution temporelle de la température dans le milieu étudié en fonction de ses propriétés thermiques.

1.2 Propriétés thermiques

La thermique est le domaine de la physique qui traite des échanges thermiques ou des transferts de chaleur dans un système ou entre deux systèmes. Les propriétés thermiques des matériaux régissent ces échanges et caractérisent ainsi le comportement des matériaux en présence d'un ou de plusieurs types d'échange thermique. Ces propriétés sont la conductivité thermique, la diffusivité thermique et l'effusivité thermique. Notons que généralement les propriétés thermiques dépendent de la nature du matériau et de sa température. Ainsi, la mesure de ces propriétés est indissociable de la connaissance de la température de mesure et du caractère d'homogénéité et d'isotropie du matériau. Dans ce qui suit, les paramètres qui régissent la conduction de la chaleur dans un matériau sont décrits.

1.2.1 Conductivité thermique κ et résistance thermique R_{th}

La conductivité thermique κ ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) correspond au flux de chaleur traversant un matériau d'un mètre de longueur pour une différence d'un kelvin entre les deux faces entrante et sortante. Cette propriété permet de quantifier le pouvoir d'un matériau à conduire la chaleur : plus elle est grande, plus le matériau est un bon conducteur de la chaleur. La figure 1.3 illustre dans les conditions normales de température et de pression, la conductivité thermique pour divers états de la matière et différents matériaux. L'analogie qui existe entre la conduction thermique et électrique met en évidence la notion intéressante de résistance thermique R_{th} ($\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$). Par analogie avec la loi d'Ohm qui définit la résistance électrique R_e comme étant le rapport entre la différence de potentiel ΔV et le courant I , la résistance thermique de conduction est définie comme le rapport entre la différence de température et le flux de chaleur engendré par cet écart. Considérons, à titre d'exemple, le cas d'un matériau de conductivité κ , de longueur L et de section A représenté sur la figure 1.4, auquel une différence de température est imposée entre les faces extrêmes. Dans le cas d'un transfert de chaleur unidimensionnel où il n'y a pas de génération ni de stockage d'énergie, le bilan thermique entre deux abscisses x et $x + dx$ où $0 \leq x \leq L$ donne $T(x) = ax + b$ où a et b sont deux constantes déterminées par les conditions aux limites $\begin{cases} T(0) = T_1 \\ T(L) = T_2 \end{cases}$. Ainsi, $T(x) = \frac{(T_2 - T_1)}{L}x + T_1$ et le flux de chaleur de 1 vers 2 sera $\phi = \frac{\kappa(T_1 - T_2)}{L}$.

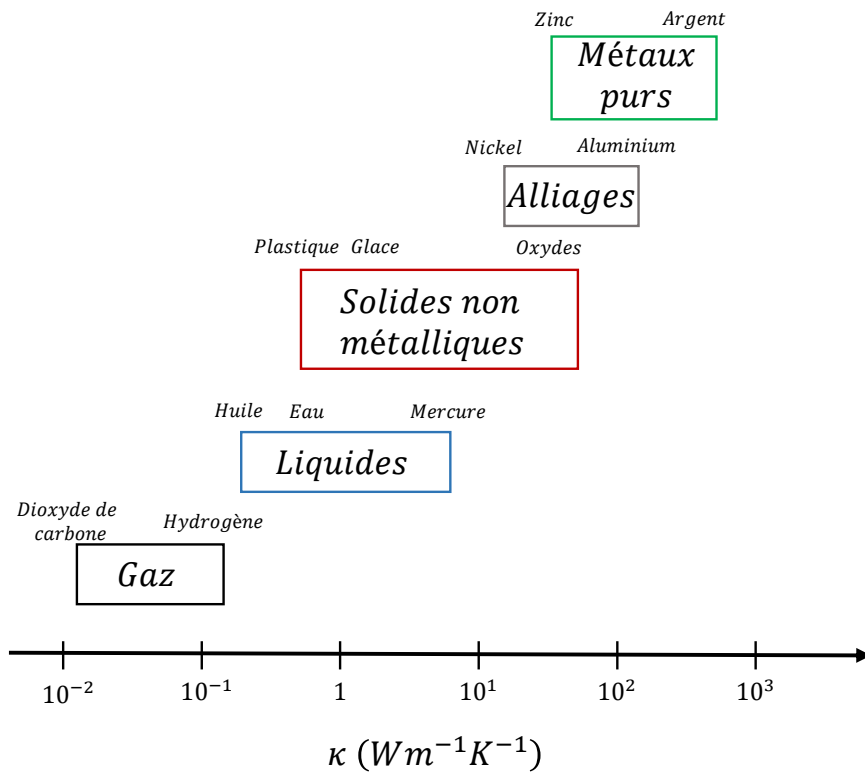


FIGURE 1.3 – Ordre de grandeur de la conductivité thermique pour divers états de la matière dans les conditions normales de température et de pression [8].

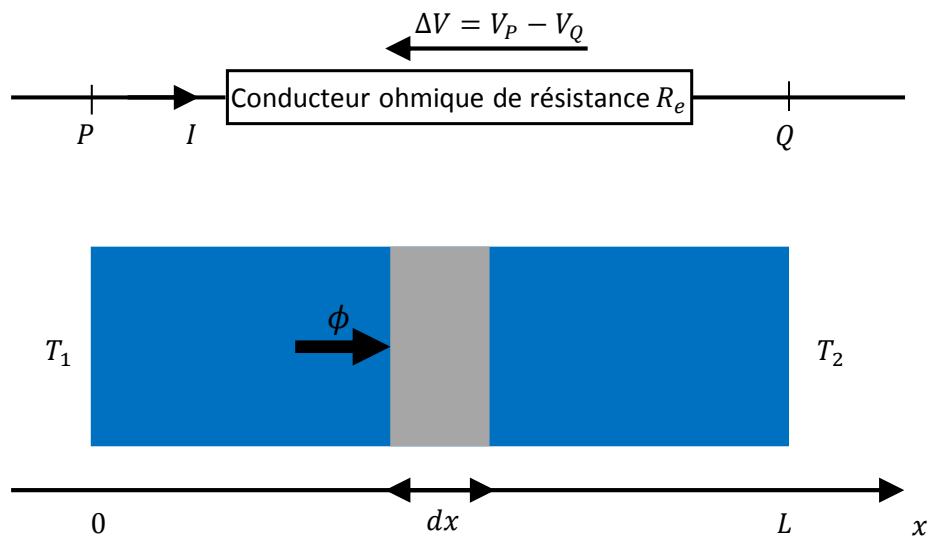


FIGURE 1.4 – Analogie entre la conduction thermique et électrique.

Finalement, l'expression de la résistance thermique est alors :

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\phi} = \frac{L}{\kappa} \quad (1.15)$$

1.2.2 Capacité thermique C

La quantité de chaleur que doit recevoir un matériau pour que sa température augmente d'une unité est appelée sa capacité thermique C (J K⁻¹). Celle-ci dépend des conditions dans lesquelles s'est effectué l'échauffement du matériau. Lorsque le volume reste constant lors du réchauffement, la quantité de chaleur reçue par le corps est égale à la variation de son énergie interne, soit $dQ = dU = TdS$. La capacité thermique à volume constant s'écrit ainsi :

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.16)$$

À pression constante, la capacité thermique est définie par :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (1.17)$$

Or, si la pression reste constante lors du réchauffement, la quantité de chaleur échangée dQ est égale à la variation d'enthalpie :

$$dQ = dH = d(u + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS \quad (1.18)$$

Ainsi, l'expression de C_p à pression constante sera $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$. On définit aussi la capacité thermique massique à pression constante par $c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ où m est la masse du matériau considéré.

1.2.3 Diffusivité thermique α

Pour un intervalle de température suffisamment faible, on peut considérer que la conductivité thermique est presque constante. Ainsi, la diffusivité thermique α d'un matériau considéré comme homogène et isotrope, est reliée aux deux autres paramètres thermiques par la relation :

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (1.19)$$

où ρ est la masse volumique du matériau et c_p sa capacité thermique massique à pression constante. La diffusivité thermique décrit la rapidité avec laquelle la chaleur se transmet dans le matériau, elle mesure la vitesse d'un matériau à réagir à un changement de température ou son aptitude à transmettre la chaleur en régime instationnaire.

1.2.4 Effusivité thermique e

L'effusivité thermique e ($\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-\frac{1}{2}}$) décrit la capacité d'un matériau à échanger de l'énergie avec l'environnement. Elle est égale à la racine carrée du produit de la conductivité thermique, de la masse volumique et de la capacité thermique massique :

$$e = \sqrt{\kappa \rho c_p} \quad (1.20)$$

Ainsi, l'énergie thermique est absorbée localement en fonction de la capacité thermique du matériau et elle est transférée aux régions voisines en fonction de la conductivité thermique du matériau. Plus cette conductivité est grande, plus l'apport de chaleur est important. De plus, plus la chaleur spécifique est grande, moins la chaleur emmagasinée contribuera à l'élévation de la température. Finalement, l'effusivité thermique rend compte de la densité du flux transféré d'un milieu à un autre lorsqu'ils sont en contact thermique.

1.3 Conduction thermique dans les couches minces solides

À l'heure actuelle, les mécanismes fondamentaux de conduction thermique régissant les comportements macroscopiques des matériaux solides sont bien connus. Bien que la valeur de la conductivité thermique définie par Fourier et déterminée expérimentalement puisse caractériser un matériau, elle ne donne pas d'information sur les mécanismes microscopiques de transport de la chaleur. Ces mécanismes jouent un rôle très important dans la compréhension et la description des phénomènes de conduction dans les couches minces qui sont l'objet de ce travail de thèse. Le premier mécanisme de transport de la chaleur, qui prédomine dans les métaux, est dû aux électrons libres du solide et est quantifié par la conductivité thermique électronique κ_e . Un second mécanisme, prédominant dans les isolants électriques comme le diamant, est dû au vibration du réseau et est quantifié par la conductivité thermique phonique κ_p [9]. Dans certains solides, les deux mécanismes contribuent

simultanément à la conductivité thermique totale κ du solide, définie comme étant la somme des contributions dues aux électrons et au réseau :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (1.21)$$

Notons qu'il existe d'autres mécanismes de transport de la chaleur dans les solides, mais nous nous limiterons à ceux que nous venons de citer et qui sont les plus importants pour la plupart des solides au voisinage de la température ambiante [10]. Les mécanismes de transport de la chaleur dans les solides que nous discuterons plus loin se ramènent à considérer des particules bien définies : les électrons ou les phonons, et à étudier leurs comportements sous l'effet d'un gradient de température. Les premières expressions obtenues pour la conductivité thermique concernaient la conduction de la chaleur par les molécules d'un gaz parfait contenu dans un tube. Examinons la conduction thermique microscopique de ce cas : durant le transport thermique de l'énergie de la paroi chaude vers la paroi froide, trois sortes de collisions peuvent intervenir (fig. 1.5) :

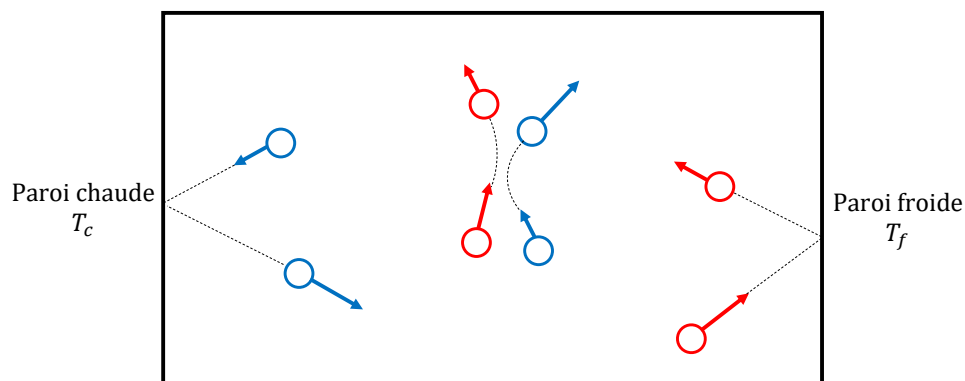


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de κ d'un gaz de molécules telle qu'elle est décrite par la théorie cinétique des gaz. La longueur des flèches représente l'énergie cinétique des molécules.

- Une molécule de température inférieure à T_c qui voit son énergie augmenter après sa collision avec la paroi chaude.
- Une molécule de température supérieure à T_f qui voit son énergie diminuer après sa collision avec la paroi froide.
- Une molécule rencontre une autre molécule d'énergie inférieure et après collision elle perd une partie de son énergie au profit de l'autre molécule (ou réciproquement).

Un calcul cinétique dans un fluide à trois dimensions, montre que la conductivité thermique κ dépend de la chaleur spécifique C des particules transférant l'énergie, de leur vitesse v et de leur libre parcours moyen l [10, 11] :

$$\kappa = \frac{1}{3}Cvl \quad (1.22)$$

Cette relation établie dans le cas simple des gaz parfaits reste valable pour décrire la conduction thermique par les électrons ou par les phonons dans un solide, et c'est ce que nous allons présenter maintenant.

1.3.1 Conductivité thermique électronique

1.3.1.1 Mécanisme de conduction

La conduction est due au transport de la chaleur par les électrons mobiles, appelés électrons de conduction et qui constituent un gaz d'électrons que l'on peut considérer comme libres de se déplacer. Le gaz d'électrons est formé par l'ensemble des électrons de valence, qui sont les électrons périphériques de plus forte énergie, des N atomes formant le solide. Chaque électron du gaz est soumis au potentiel électrostatique créé par l'ensemble des N ions du solide, chaque ion possédant la charge électrique $Z|e|$ où Z est la valence de l'atome et e la charge de l'électron, et par l'ensemble des $ZN - 1$ autres électrons [10, 11]. L'approximation des électrons libres consiste à admettre que le potentiel auquel est soumis chaque électron de valence est constant dans l'espace et que cet électron se déplace indépendamment des autres électrons du gaz, tout en négligeant l'interaction de ces électrons avec le réseau. Fondamentalement, les électrons de valence ont un comportement ondulatoire et nous serons amenés à étudier la propagation dans le solide des ondes associées à ces électrons. Le modèle théorique montre que l'expression de la conductivité thermique électronique est équivalente à celle donnée par la relation 1.22 où C est la chaleur spécifique électronique, v la vitesse des électrons et l leur libre parcours moyen [12]. Une partie seulement des électrons contribue à la chaleur spécifique car le gaz d'électrons obéit à la statistique de Fermi-Dirac [11]. Le libre parcours moyen, régi par les collisions molécule-molécule dans un gaz, est régi par un processus différent dans les solides, où il est rare que les collisions électron-électron soient prépondérantes. Ce sont en réalité les collisions électron-phonon et électron-imperfection qui prédominent à haute et basse température respectivement. En effet, le transfert de la chaleur n'est

pas directement assuré par les électrons entre les régions chaudes et froides mais passe par l'intermédiaire du réseau cristallin [10]. Les phonons étant plus nombreux dans la région chaude, les interactions électrons-phonons augmentent l'énergie cinétique de ces électrons qui entrent ensuite en collision avec le réseau en un endroit où les phonons sont moins nombreux en cédant une partie de leur d'énergie au profit des phonons. Ainsi, l'énergie thermique est transmise par les électrons via le réseau cristallin.

1.3.1.2 Loi de Wiedemann-Franz

Bien que la conductivité électrique σ_e concerne un transport de charge sous l'effet d'un champ électrique et que la conductivité thermique électronique concerne un transport d'énergie sous l'effet d'un gradient de température, il existe un lien entre la loi d'Ohm et la loi de Fourier, donné par la loi de Wiedemann-Franz. Lors de l'application d'un champ électrique $\vec{E}$, à la vitesse initiale des électrons s'ajoute une accélération $\frac{d\vec{v}}{dt}$ parallèle au champ et de sens opposé. La deuxième loi de Newton permet d'écrire :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e \vec{E} \quad (1.23)$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron et v la vitesse de l'électron. La vitesse moyenne acquise par un électron entre deux collisions durant un temps de relaxation τ (le temps moyen pour que l'électron retrouve l'état d'équilibre après une perturbation) est donnée par [10] :

$$\vec{v}_{\text{moy}} = \frac{e\tau \vec{E}}{m} \quad (1.24)$$

En sommant sur l'ensemble des N électrons libres par unité de volume, la densité du courant électrique $\vec{J}$ résultant de l'application de $\vec{E}$ s'écrit :

$$\vec{J} = eN\vec{v}_{\text{moy}} = \frac{Ne^2\tau \vec{E}}{m} \quad (1.25)$$

Or, selon la loi d'Ohm, nous avons $\vec{J} = \sigma_e \vec{E}$, alors l'expression de la conductivité électrique est :

$$\sigma_e = \frac{Ne^2\tau}{m} = \frac{Ne^2l}{mv} \quad (1.26)$$

où l est le libre parcours moyen au niveau de Fermi ou la distance moyenne que parcourt l'électron entre deux collisions. Par ailleurs, nous avons vu que la contribution des électrons à la conductivité thermique est donnée par l'expression :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e v l_e \quad (1.27)$$

où la chaleur spécifique électronique du gaz d'électrons est une fonction de la température [10] :

$$C_e = \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2\epsilon_F} \quad (1.28)$$

et les électrons d'énergie de Fermi ϵ_F ont une vitesse v telle que $\frac{1}{2}mv^2 = \epsilon_F$. En reportant l'expression de C_e dans l'équation 1.27, nous obtenons l'expression de κ_e en fonction de la température :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2\epsilon_F} v l_e \quad (1.29)$$

En considérant que la distance moyenne l parcourue par l'électron entre deux collisions est égale au libre parcours moyen l_e d'un électron (approximation des électrons libres), nous pouvons obtenir une relation entre κ_e et σ_e à partir des équations 1.26 et 1.29 :

$$\kappa_e = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \sigma_e T \quad (1.30)$$

Cette relation qui exprime la proportionnalité entre κ_e et $\sigma_e T$ est la loi de Wiedemann-Franz. Le coefficient de proportionnalité est appelé le nombre de Lorenz L_0 :

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2 \quad (1.31)$$

Bien que ce nombre soit obtenu dans l'approximation des électrons libres, on peut voir dans le tableau 1.1 que la loi de Wiedemann-Franz est bien vérifiée pour la plupart des métaux à 273 K [10].

Métal	Cu	Ag	Au	Pb	Pt
$\frac{\kappa_e}{\sigma T} (10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2)$	2.23	2.31	2.35	2.47	2.51

TABLE 1.1 – Rapports $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ déterminés à 273 K pour divers métaux purs.

1.3.1.3 Effet du libre parcours moyen des électrons

La relation 1.31 obtenue pour le nombre de Lorenz est très importante car elle permet d'obtenir une estimation de la conductivité thermique électronique, connaissant la résistivité électrique $\rho_e = \frac{1}{\sigma_e}$ du métal qui est une grandeur facile à mesurer. Ainsi, un des problèmes touchant aux mécanismes de diffusion de la chaleur est d'examiner les limites de validité de la loi de Wiedemann-Franz. La figure 1.6 montre que cette loi n'est pas vérifiée à toutes les températures. On voit que si à haute température le rapport $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ est à peu près constant et proche du nombre de Lorenz L_0 , il n'en est pas de même à basse température où l'écart est fort important. En effet,

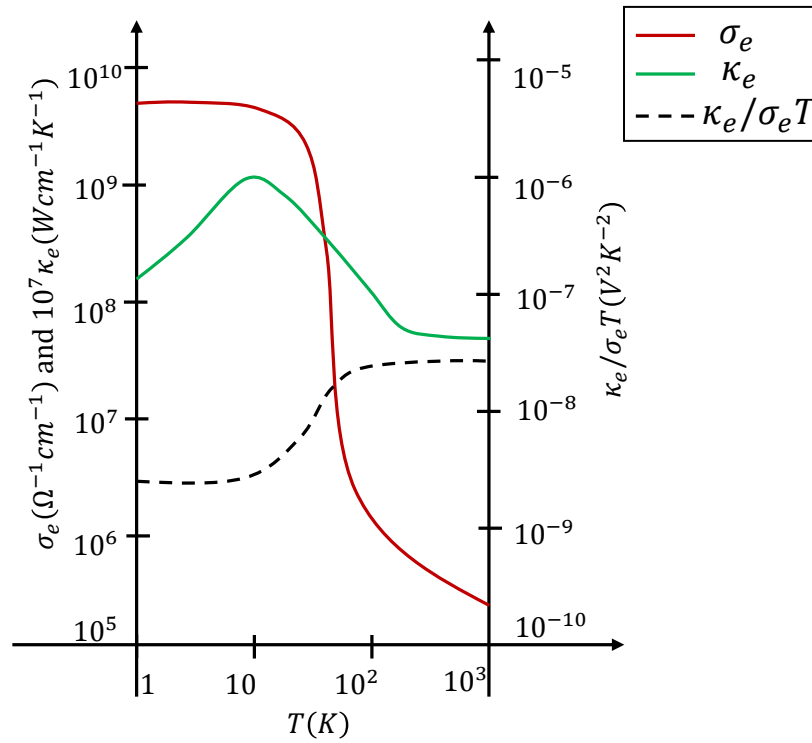


FIGURE 1.6 – Variation du rapport $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ en fonction de la température dans le cuivre très pur [10].

l'approximation faite en considérant que le libre parcours moyen d'un électron est égal à la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions n'est pas valide à toutes les températures. Afin de déterminer la variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température, il est nécessaire de reprendre la relation 1.29 et de prendre en considération la variation du libre parcours moyen

l_e avec la température. Aux hautes températures, l_e est proportionnelle à $\frac{1}{T}$ car dans ces domaines de température, ce sont surtout les phonons qui diffusent les électrons et comme le nombre de phonons augmente linéairement avec la température, augmentant ainsi la probabilité de collision électron-phonon, alors le libre parcours moyen diminue avec la température. Dans ce cas, la relation 1.29 indique que κ_e est constante. Aux très basses températures, le nombre de phonons diminue et ainsi la probabilité de collision électron-phonon devient négligeable et le libre parcours moyen pourrait tendre idéalement vers l'infini. Mais cela ne se produit pas car une fois que l_e devient de l'ordre de grandeur d'une dimension géométrique du cristal, alors une partie des électrons se réfléchit sur sa surface. Par ailleurs, un cristal n'est jamais parfait à cause des défauts statiques du réseau (tels que les lacunes et les impuretés) qui réduisent le libre parcours moyen l_e . Les collisions étant seulement dues à ces défauts dont les caractéristiques ne dépendent pas de la température, l_e est donc constante dans ce domaine de température. Par conséquent, d'après l'équation 1.29, κ_e est proportionnel à T .

1.3.2 Conductivité thermique du réseau

1.3.2.1 Vibration du réseau

Dans la matière cristallisée, les atomes vibrent constamment autour de leur position d'équilibre avec une amplitude d'autant plus grande que la température est élevée [13]. Étant donné le couplage des atomes, ceux-ci ne vibrent pas indépendamment les uns des autres et cela se traduit par la propagation d'ondes élastiques dans le milieu. Lorsque la longueur d'onde λ d'une telle onde est très grande par rapport à la distance interatomique a , le matériau est considéré comme un milieu élastique continu. En revanche, si λ est du même ordre de grandeur que a , il faut tenir compte du fait que la masse est concentrée dans les noyaux atomiques et non répartie d'une manière continue dans le milieu.

Dans un mode de vibration de pulsation ω et de vecteur d'onde $\vec{q}$ (qui indique la direction de propagation de l'onde et qui est défini en fonction de la longueur d'onde λ par $q = \frac{2\pi}{\lambda}$), la loi de dispersion donne la relation entre ω et q . Cette relation est suffisante pour décrire la propagation d'ondes de toute forme. Dans la région des grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg a$), on peut répartir en volume la masse des atomes de manière à avoir un milieu continu de masse volumique ρ .

À titre d'exemple, considérons un barreau de longueur L et de section A et étudions les ondes se propageant dans la direction perpendiculaire à deux plans atomiques voisins. En considérant la propagation d'onde longitudinale dans un milieu parfaitement élastique, la déformation δ au point d'abscisse x n'est autre que la variation du déplacement u du plan atomique, ainsi $\delta = \frac{\partial u}{\partial x}$. Par ailleurs, cette déformation est liée à la contrainte σ par la relation $\sigma(x) = E\delta(x)$ où E est le module de Young du matériau constituant le barreau. L'équation de propagation des ondes longitudinales élastiques dans le barreau est :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (1.32)$$

où $v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ est la vitesse de propagation du son dans le milieu. Dans ce cas, la relation de dispersion est linéaire :

$$\omega = v_s q \quad (1.33)$$

Considérons maintenant que la matière est localisée dans des sites quasi ponctuels et déterminons l'expression de la loi de dispersion dans ce cas. Pour cela, nous allons considérer un système simple constitué par une ligne infinie d'atomes identiques de masse m et dont les positions d'équilibre sont équidistantes. Supposons que ces atomes, qui se déplacent le long de l'axe des abscisses, n'interagissent qu'entre premiers voisins et comme si ces atomes étaient reliés par des ressorts parfaitement élastiques et de constante de raideur K (fig. 1.7). Lorsqu'une onde élastique

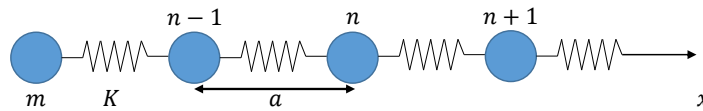


FIGURE 1.7 – Chaîne linéaire à un atome par maille.

se propage le long de la chaîne, le déplacement u_n de l'atome repéré par l'indice n est décrit par l'équation du mouvement :

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1}) \quad (1.34)$$

En écrivant l'équation 1.34 pour chacun des atomes de la chaîne, on obtient un système d'équations différentielles couplées. Dans le cas où les atomes d'indice $n + 1$ et $n - 1$ étaient maintenus à leur position d'équilibre, le mouvement de l'atome n , décrit par l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} + \frac{2K}{m} u_n = 0 \quad (1.35)$$

serait oscillatoire périodique de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\frac{2K}{m}}$. Cependant, le couplage entre le déplacement des atomes n et $n \pm 1$ aboutit à une solution de l'équation différentielle 1.34 de la forme :

$$u_n(t) = u_0 \exp[i(qna - \omega t)] \quad (1.36)$$

En reportant l'expression de u_n dans l'équation différentielle, on obtient :

$$\begin{aligned} m - u_0 \omega^2 \exp[i(qna - \omega t)] &= K \{ u_0 \exp[i(qna - \omega t)] \exp(ika) \\ &+ u_0 \exp[i(qna - \omega t)] \exp(-ika) - 2u_0 \exp[i(qna - \omega t)] \} \end{aligned} \quad (1.37)$$

Après simplification nous avons :

$$- m \omega^2 = K [\exp(ika) + \exp(-ika) - 2] \quad (1.38)$$

L'équation 1.38 nous permet de déterminer la loi de dispersion :

$$\omega = \omega_0 \sqrt{2} \left| \sin \left(\frac{qa}{2} \right) \right| \quad (1.39)$$

Cette loi de dispersion périodique est représentée sur la figure 1.8. En faisant varier q dans l'intervalle $\left[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a} \right]$, tous les états vibratoires possibles de la chaîne sont décrits. Cet intervalle de q est appelé première zone de Brillouin. Remarquons que, contrairement à l'approximation du milieu continu, la relation entre ω et q n'est plus linéaire et donc la propagation de l'onde s'accompagne d'une dispersion. Finalement, pour les très grandes longueurs d'onde, $q \ll \frac{\pi}{a}$ et $\sin \left(\frac{qa}{2} \right) \approx \frac{qa}{2}$, alors la loi de dispersion devient linéaire :

$$\omega = \frac{\omega_0 \sqrt{2} qa}{2} = \sqrt{\frac{Ka^2}{m}} q \quad (1.40)$$

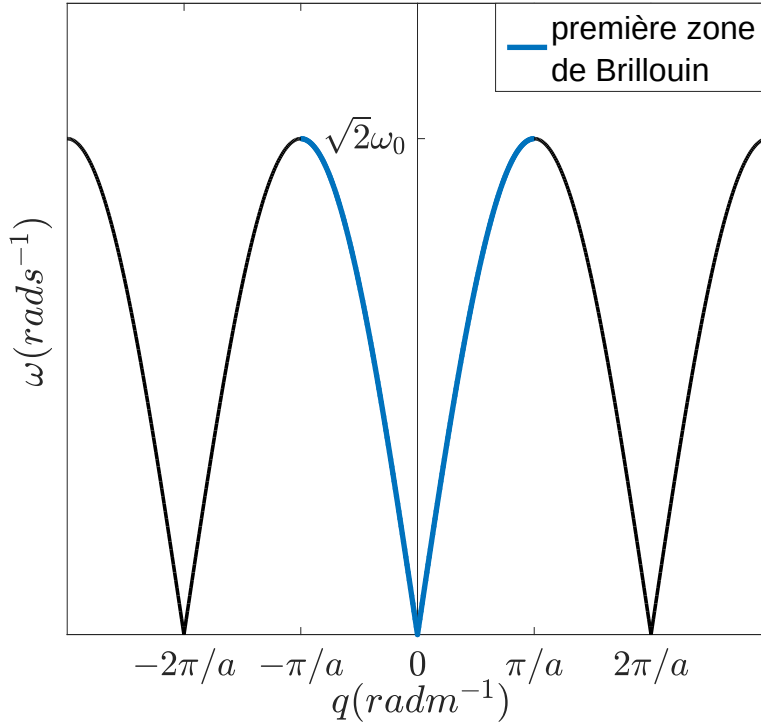


FIGURE 1.8 – Loi de dispersion pour une chaîne linéaire à un atome par maille.

1.3.2.2 Notion de phonons

Dans un mode de vibration de pulsation $\omega(q)$, les déplacements atomiques sont définis par $\vec{u}(r, t) = \vec{u}_0 \exp\{i[\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega(q)t]\}$ où $\vec{u}_0$ donne l'amplitude de la vibration et sa direction définit la polarisation longitudinale ou transversale de l'onde. Dans le langage quantique, chaque vibration du réseau est décrite comme une onde progressive transportant de l'énergie. Par analogie avec un oscillateur harmonique, les énergies possibles pour une vibration donnée s'écrivent :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega \hbar \quad (1.41)$$

avec n un entier naturel et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck. Ainsi, par analogie avec les photons quantifiant l'énergie d'une onde électromagnétique, les phonons quantifient l'énergie des vibrations élastiques du réseau. Tout se passe comme si l'onde contenait n quasi-particules d'énergie $\hbar\omega(q)$ et de quantité de mouvement $\hbar q$ appelées phonons et dont le nombre varierait avec la température ou sous l'effet des collisions avec d'autres particules (électrons, photons ...) [10]. Le nombre moyen de

phonons, stockés dans le mode de vibration de pulsation ω à la température T , et qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein est donné par la formule de Planck :

$$N_T(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.42)$$

Les cristaux se comportent ainsi comme une boîte contenant ces phonons. En maintenant un gradient de température entre les extrémités de cette boîte, on trouve un plus grand nombre de phonons dans la région chaude que dans la région froide. Un grand nombre de phonons se déplacera vers les régions froides, créant ainsi une conductivité thermique phonique ou conductivité du réseau.

À cause de cet aspect corpusculaire, nous pouvons de nouveau appliquer pour les phonons la relation cinétique obtenue pour les gaz et étendue aux électrons. Toutefois, les mécanismes entrant en jeu sont différents pour le gaz de phonons : en particulier le nombre de phonons n'est pas fixé comme dans le cas des molécules d'un gaz dans un tube fermé ou celui des électrons dans un métal.

1.3.2.3 Contribution des phonons à la chaleur spécifique du réseau

Par rapport à son énergie à température nulle, un solide possède une énergie plus élevée à la température T et une partie de cet effet provient du fait que chaque mode de vibration de pulsation ω stocke de l'énergie $\epsilon_T(\omega) = \left[N_T(\omega) + \frac{1}{2}\right] \hbar\omega$. La variation d'énergie interne à la température T est donnée par :

$$\Delta U = \int_0^{\omega_D} N_T(\omega) \hbar\omega D(\omega) d\omega \quad (1.43)$$

où $D(\omega)$ est la densité de modes telle que $D(\omega)d\omega$ est le nombre de modes dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. Dans un solide monoatomique, le nombre total d'atomes N dans un cube de côté L est $n_0 L^3$ où n_0 est le nombre d'atomes par unité de volume. La pulsation maximale ω_D que peut avoir un mode longitudinal est telle que le nombre de modes dont la pulsation est comprise entre 0 et ω_D doit être égale à N , ainsi :

$$\int_0^{\omega_D} D_l(\omega) d\omega = N \quad (1.44)$$

Cette pulsation ω_D est appelée pulsation de Debye et elle est liée à la vitesse de propagation de l'onde longitudinale v_l et au vecteur d'onde q_D par $\omega_D = v_l q_D$.

Sachant que $D_l(\omega) = \frac{L^3 \omega^2}{2\pi^2 v_l^3}$, on obtient à partir de la relation 1.44 l'expression de $q_D : q_D^3 = 6\pi^2 n_0$. En faisant l'hypothèse simple que les vitesses de propagation des ondes transverses ou longitudinales sont égales à la vitesse du son dans le solide considéré comme un milieu continu, alors l'expression de ΔU devient :

$$\Delta U = \frac{3L^3}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (1.45)$$

À la pulsation de Debye ω_D déjà définie, on associe la température de Debye θ_D telle que $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$.

La contribution des vibrations de réseau à la chaleur spécifique à volume constant V , en posant $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, est donc :

$$C_v = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \quad (1.46)$$

avec $x_D = \frac{\theta_D}{T}$. Connaissant la température de Debye θ_D , il est facile de calculer numériquement cette intégrale et obtenir la variation de la capacité calorifique en fonction de la température. L'allure de la courbe donnant C_v en fonction de la température réduite $\frac{T}{\theta_D}$ est donnée par la figure 1.9. À haute température ($T \gg \theta_D$), le rapport $\frac{\theta_D}{T}$ est très petit et ainsi, en considérant que x est faible par rapport à 1, on peut écrire :

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 x_D^3 = 3Nk_B \quad (1.47)$$

Ainsi, cette chaleur spécifique peut être considérée comme constante à haute température. En revanche, à très basse température, x_D est très grand et alors on peut remplacer la borne supérieure de l'intégrale par l'infini. Sachant que $\int_0^{+\infty} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx$ est égale à $\frac{4\pi^2}{15}$, on obtient :

$$C_v = \frac{12}{5} Nk_B \pi^2 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (1.48)$$

Ainsi, à basse température, C_v est proportionnelle à T^3 . À titre indicatif, le tableau 1.2 donne les températures de Debye pour certains éléments. Ces valeurs peuvent légèrement varier suivant la méthode ayant servi à les déterminer [10].

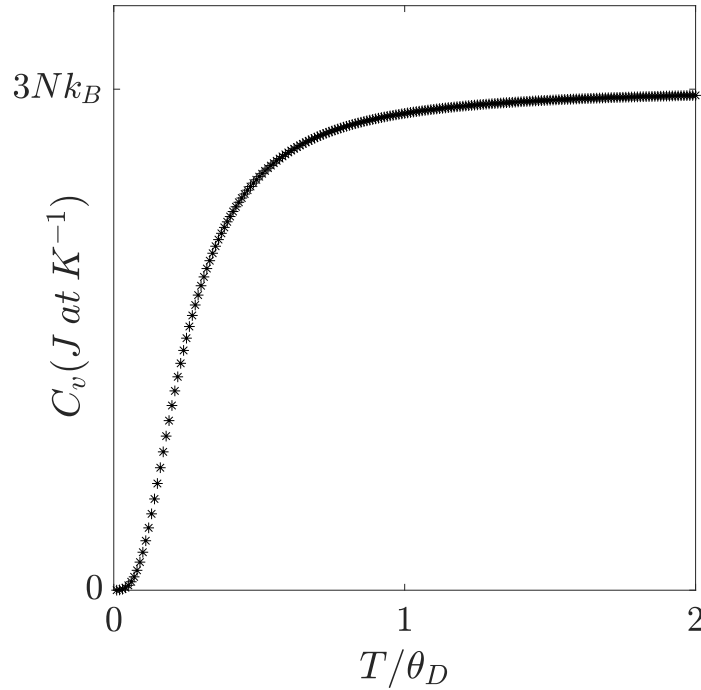


FIGURE 1.9 – Capacité thermique phonique en fonction de la température réduite.

Élément	Au	Pt	Cu	Al	Fe
θ_D (K)	170	230	315	394	420

TABLE 1.2 – Températures de Debye θ_D déterminées expérimentalement par ajustement des mesures de $C_v^{\text{réseau}}$ [14].

1.3.2.4 Expression de la conductivité thermique du réseau

Afin de calculer la conductivité thermique du réseau, il faut tenir compte de la contribution de tous les phonons au flux thermique. Le flux thermique dû au phonon est égal au produit de son énergie thermique $h\nu(q)$ et de sa vitesse de propagation $v_s(q)$ ou vitesse de groupe, qui n'est autre que la vitesse du son dans le solide. Ainsi, le flux thermique total s'écrit :

$$Q = \sum_q N(q) h\nu(q) v_s(q) \quad (1.49)$$

où $N(q)$ est le nombre de phonons de vecteur d'onde q par unité de volume. Afin d'observer un courant thermique, il nous faut mettre $N(q)$ hors d'équilibre de telle

manière que les phonons de vecteurs d'onde q et $-q$ ne se compensent plus. Ainsi, il suffit de maintenir un gradient de température qui perturbe la distribution isotrope des phonons dans l'espace. La conductivité thermique du réseau est ainsi donnée par [15, 16] :

$$\kappa_p = \frac{1}{3} \int_{q_{min}}^{q_{max}} c_v(q) v_s^2(q) \tau(q) dq \quad (1.50)$$

où $\tau(q)$ est le temps de relaxation des phonons et $c_v(q)$ est la chaleur spécifique due aux phonons de vecteur d'onde q . La notion de libre parcours moyen du phonon dominant l_p tel que $l_p = v_s \tau$ est justifiée par le fait que, bien que tous les phonons contribuent à la chaleur spécifique, celle-ci présente un maximum dans sa distribution spectrale pour une fréquence donnée : ainsi les phonons qui ont cette fréquence dominante véhiculent la majorité du flux thermique à une température donnée. Ainsi, dans l'approximation du phonon dominant, l'équation 1.50 se réduit à ce que l'on appelle la relation de Debye pour la conductivité thermique du réseau :

$$\kappa_p = \frac{1}{3} C_v v_s l_p \quad (1.51)$$

où C_v est la chaleur spécifique totale. L'expression 1.51 ressemble à la conductivité thermique d'un gaz parfait obtenue par la théorie cinétique des gaz. Sachant que la chaleur spécifique et la vitesse du son peuvent être mesurées indépendamment, le paramètre essentiel pour la conductivité thermique du réseau est le libre parcours moyen des phonons. Dans la section suivante, nous allons analyser les processus de diffusion des phonons, qui contrôlent directement ce libre parcours moyen.

1.3.2.5 Interaction phonon-phonon

Le libre parcours moyen des phonons est déterminé principalement par les limites géométriques, par les perturbations d'autres phonons, par les impuretés et les défauts. Alors qu'on néglige les interactions mutuelles des électrons, les principales interactions pour les phonons à haute température sont les interactions phonon-phonon. Si les forces inter-atomiques étaient purement harmoniques, il n'y aurait pas de collision entre les phonons et le libre parcours moyen ne serait limité que par les collisions du phonon avec les limites du cristal. En revanche, dans le cas d'interactions anharmoniques, le couplage entre les différents phonons limite la valeur du libre parcours moyen. L'interaction la plus probable entre les phonons est celle qui concerne trois phonons : soit qu'un phonon donne naissance à deux autres soit qu'à

partir de deux phonons, un troisième est créé. La probabilité de ce genre d'interaction dépend de la densité des phonons et donc de la température. D'après le principe de conservation des énergies lors d'une collision, l'énergie du phonon 3 résultant de la collision des phonons 1 et 2 est alors :

$$\epsilon(q_3) = \epsilon(q_1) + \epsilon(q_2) \quad (1.52)$$

Après interactions, la direction du flux résultant peut-être dans le même sens que le flux original et on parle alors de processus normaux, ou dans le sens contraire et on aura alors les processus umklapp (« retournement » en allemand) découverts par Peierls et qui limitent le libre parcours moyen et contribuent à la résistivité thermique. Il est facile d'imaginer les processus normaux où deux phonons dirigés de la région chaude vers la région froide créent un troisième phonon dont la quantité de mouvement est aussi la somme de celles des phonons initiaux : $\vec{q}_3 = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$. Par contre, pour obtenir un phonon résultant dans le sens opposé au flux thermique, comme dans le cas des processus umklapp, il faut faire intervenir un vecteur G [11] comme il est montré sur la figure 1.10 et on aura dans ce cas :

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{G} \quad (1.53)$$

Notons qu'il faut au moins que l'un des deux phonons incidents ait une longueur d'onde comparable à la distance interatomique pour que le processus umklapp puisse se produire. Ce phonon a une énergie proche de l'énergie maximale $k_B\theta_D$ que peuvent avoir les phonons dans les solides. Le nombre de ces processus augmente avec la température car il y a plus de phonons de haute énergie à haute température. Les processus normaux contribuent indirectement à la résistance thermique de la matière en permettant une redistribution des énergies et des quantités de mouvement au sein du système de phonons. En effet, le phonon résultant d'un processus normal a une plus grande quantité de mouvement que les phonons initiaux. Ainsi, deux phonons très peu énergétiques pour subir un processus umklapp peuvent en créer un troisième de quantité de mouvement suffisante pour être candidat à un tel processus.

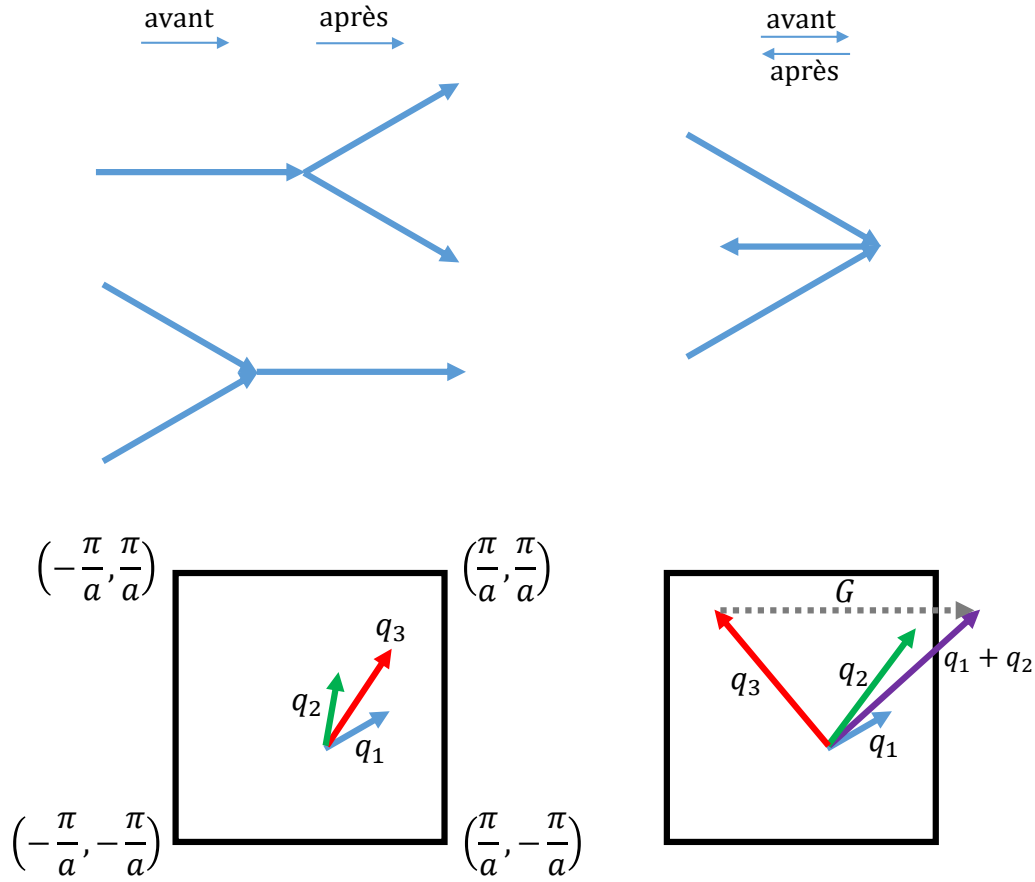


FIGURE 1.10 – Représentation schématique et à deux dimensions des processus «normaux» et «umklapp».

1.3.2.6 Effets de dimension et du libre parcours moyen des phonons sur la conductivité thermique du réseau

Si l'on considère l'expression 1.51, le libre parcours moyen l_p , la vitesse des phonons et la chaleur spécifique C_v sont les paramètres dont il faut analyser l'évolution en fonction de la température afin d'étudier celle de la conductivité thermique. Nous avons déjà vu que la chaleur spécifique du réseau devient constante lorsque $T \gg \theta_D$ et varie comme T^3 lorsque $T < 0.1\theta_D$. Nous avons vu aussi que la vitesse de groupe des phonons, qui n'est autre que la vitesse du son dans le solide, est pratiquement insensible à la température.

En ce qui concerne l'évolution du libre parcours moyen en fonction de la température, il augmente très rapidement dans un cristal parfait lorsque la température diminue car les processus umklapp deviennent improbables. La conductivité thermique du réseau tend ainsi vers l'infini. Toutefois, dans un cristal réel, les limites

géométriques des grains ou du cristal ainsi que les défauts peuvent diffuser les phonons et limiter ainsi leur libre parcours moyen et par conséquent limiter la conductivité thermique du réseau par l'effet de dimension. Aux basses températures, les phonons de faible énergie dominent et nous devons considérer les processus normaux plutôt que les processus umklapp. À très basse température, le libre parcours moyen d'un phonon tend vers l'infini pour un cristal parfait. Toutefois, lorsque l_p devient de l'ordre d'une dimension du cristal, les phonons se réfléchissent sur la paroi et alors à la limite, l_p demeure constant et presque égale à cette dimension.

À haute température, les interactions phonon-phonon par processus umklapp prédominent et sachant que le nombre de phonons augmente linéairement avec la température, la probabilité d'interaction augmente : ainsi l_p varie comme l'inverse de la température. Les variations du libre parcours moyen des phonons en fonction de la températures sont représentées sur la figure 1.11.

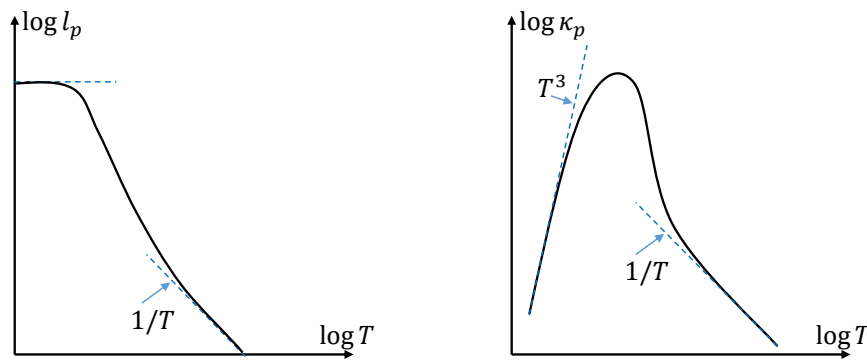


FIGURE 1.11 – Représentation schématique de la variation en température du libre parcours moyen l_p et de la conductivité thermique κ_p des phonons.

L'évolution des trois paramètres de l'équation 1.51 en fonction de la température se traduit par l'évolution de la conductivité thermique du réseau montrée dans la figure 1.11. La conductivité thermique du réseau suit un accroissement en T^3 à basse température, suivi d'un autre accroissement plus lent avant d'atteindre son maximum, suivi d'une décroissance en $\frac{1}{T}$ à haute température.

1.3.2.7 Interaction phonon-défaut

Un autre type d'interaction des phonons influence la conductivité thermique du réseau : les interactions phonon-défaut. Tout défaut dans un réseau a tendance à diffuser les phonons [17] et donc limiter leur libre parcours moyen et contribuer

à la résistivité thermique. On considère un défaut comme ponctuel lorsque sa dimension est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du phonon avec lequel il interagit. Inversement, les défauts de surface sont de dimensions macroscopiques, plus grandes que la longueur d'onde du phonon quelle que soit la température. On considère dans ce qui suit les défauts ponctuels tels que les lacunes et les atomes de substitution ou d'insertion. L'effet le plus simple à analyser est celui de l'introduction de l'isotope d'un élément dans le réseau du même élément. Une variation de masse locale (un défaut) est créée et cela donne lieu à la diffusion des phonons. La figure 1.12 montre l'effet des isotopes sur la conductivité thermique de l'hélium solide ${}^4\text{He}$ en introduisant respectivement, 10 et 15 atomes par millions d'atomes, de ${}^3\text{He}$ [18]. Une réduction de la conductivité thermique est observée au voisinage du

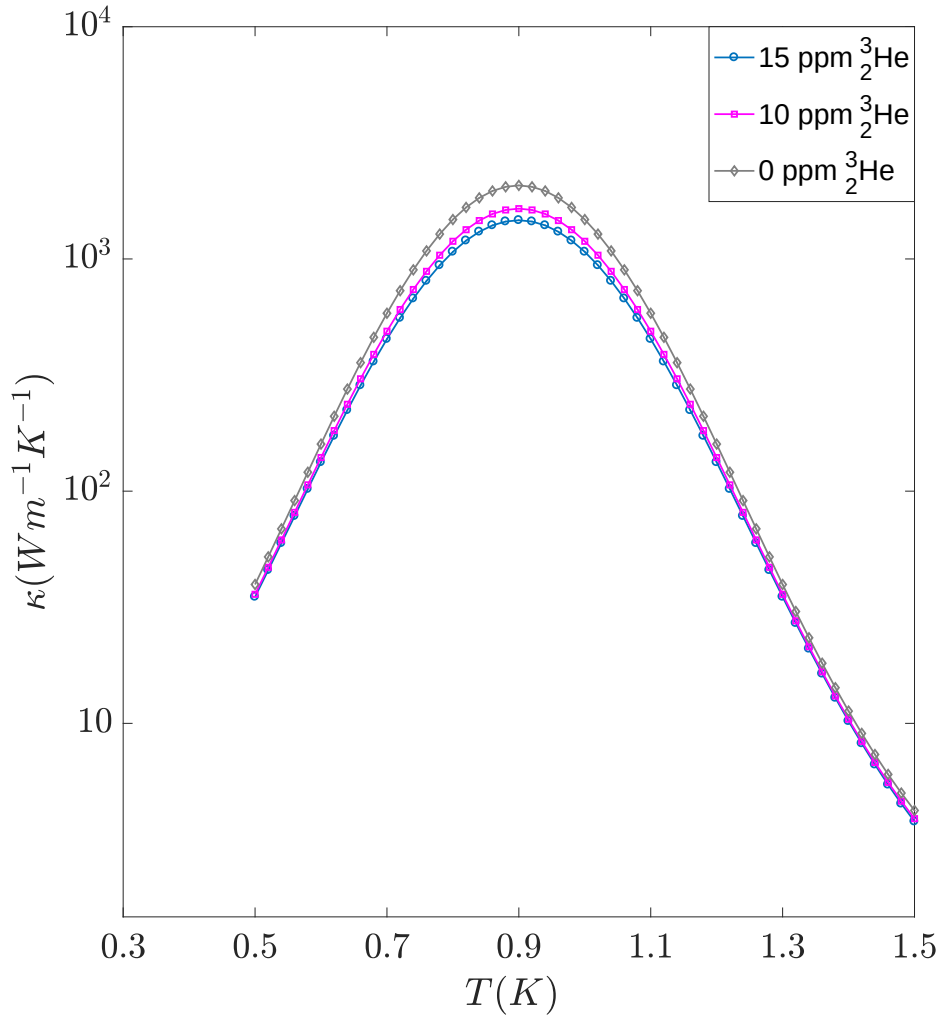


FIGURE 1.12 – Effet des isotopes sur la conductivité thermique de l'hélium solide maintenu à une pression de 85 atm.

maximum suite à l'introduction de ces atomes. Ainsi, l'augmentation de la concentration des défauts ponctuels réduit la conductivité thermique du réseau [19]. Dans le cas général d'une lacune [20] (espace vide dans lequel un atome aurait dû exister), d'une substitution d'un atome du réseau parfait par un atome étranger [21] ou d'un interstitiel (un atome supplémentaire est situé dans un site non conforme à celui du réseau) [22], le changement des forces interatomiques au voisinage du défaut vient s'ajouter à l'effet de la différence de masse et produit donc une contribution supplémentaire à la diffusion. L'effet des défauts ponctuels est important au voisinage du maximum de la conductivité thermique. À ces défauts ponctuels viennent s'ajouter les défauts étendus tels que les dislocations et les joints de grains [23] qui ont tendance à diffuser aussi les phonons. En science des matériaux, une dislocation est un défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Elle peut être vue simplement comme un quantum de déformation élémentaire au sein d'un cristal. Ainsi, les déformations du réseau que la dislocation induit, facilitent la diffusion et influencent la conductivité thermique du réseau. D'autre part, les joints de grains correspondent aux surfaces qui séparent deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin. En réalité, c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable, qui joue le rôle de barrière au mouvement des phonons et peut en émettre dans certaines conditions. Par conséquent, les vibrations du réseau sont diffusées par les joints de grains et cela réduit le libre parcours moyen et donc la conductivité thermique du réseau.

1.3.3 Effet de confinement

Les limites de l'approche macroscopique sont atteintes lorsque les échelles de temps et de longueur sont comparables au temps de relaxation et au libre parcours moyen des phonons et des électrons. Les principales interactions que subit le phonon au sein d'un film mince d'épaisseur L sont présentées dans la figure 1.13. A très basse température, le libre parcours moyen devient comparable aux dimensions de l'échantillon, l_p est limité par les dimensions du film mince, l'effet de taille devient ainsi dominant et la conductivité thermique phonique devient fonction de l'épaisseur du matériau : elle diminue lorsque l'épaisseur diminue.

En examinant le phénomène de transport de la chaleur par le réseau, nous pouvons distinguer plusieurs cas :

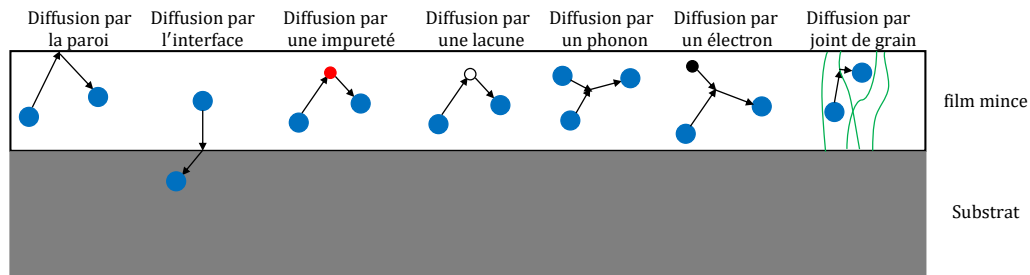


FIGURE 1.13 – Interactions subies par un phonon dans un film mince [24].

- Cas d'un matériau massif (bulk) : le transport de chaleur est dû aux différentes interactions du phonon (voir figure 1.13). Il s'agit du régime de transport thermique décrit par la loi de Fourier.
- Cas d'une couche mince à haute température ($T > \theta_D$) : le libre parcours moyen reste faible par rapport à l'épaisseur. le transport de chaleur se fait de manière analogue à celle du premier cas.
- Cas d'une couche mince à faible température ($T \ll \theta_D$) : le libre parcours moyen est plus grand que l'épaisseur du matériau. Le transport de chaleur se fait selon un régime appelé régime balistique qui n'est pas régi par la loi de Fourier mais décrit par une loi de Boltzman.

Il arrive que dans certains cas le régime de transport thermique est à la fois balistique et par diffusion. On parle alors de régime quasi-balistique.

De plus, l'étude expérimentale de l'effet de taille pour la caractérisation thermique est très délicate lorsque la résistance thermique de l'interface entre le film mince et le substrat intervient dans la mesure. Finalement, lorsque la taille géométrique est comparable aux longueurs d'onde de phonons, la description des modes de vibration d'un réseau en termes de phonons, basée sur son invariance par translation, est brisée par la présence des interfaces. On parle alors d'effet de confinement de ces modes.

En conclusion, il apparaît que la conductivité thermique aux échelles submicrométriques dépend de manière sensible de l'épaisseur du matériau ainsi que de sa température. Dans le chapitre 3, nous présentons les résultats de mesure de la conductivité thermique (effective) de couches minces de très faibles épaisseurs. L'analyse des mécanismes de conduction thermique que nous venons de développer dans

cette section, nous facilitera la compréhension des résultats obtenus. La mesure de la conductivité thermique dans les couches minces nécessite des techniques particulières qui sont passées en revue dans la section suivante.

1.4 Métrologie thermique et techniques de mesure

1.4.1 Métrologie thermique

La métrologie thermique des matériaux aux échelles submicrométriques implique d'utiliser des méthodes adaptées aux dimensions étudiées, aux grandeurs mesurées et aux conditions de fonctionnement et de mesure. Le développement de nouveaux matériaux ayant des propriétés thermiques intéressantes nous invite à adapter et à améliorer les méthodes de mesure de ces propriétés thermo-physiques sachant que cette mesure des propriétés thermiques est toujours un sujet d'actualité. Le principe général d'une mesure thermique repose sur la création d'une source de chaleur en surface du matériau à étudier, suivie de la mesure de la variation de température surfacique associée à la diffusion de la chaleur au sein du matériau. En se basant sur ce principe, plusieurs techniques de caractérisation thermique sont applicables aux couches minces et on peut les classer en fonction du régime temporel d'excitation et de la méthode de détection des variations de température en surface. Le point de départ sera toujours la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur dans le matériau en tenant compte de la géométrie, des conditions aux limites, des conditions initiales et de certaines hypothèses de travail permettant une simplification de la résolution. La solution analytique ou numérique obtenue est confrontée aux mesures expérimentales de manière à extraire les paramètres d'intérêt.

Différents critères peuvent être retenus pour effectuer une classification des techniques de caractérisation thermique. Une première distinction peut être faite selon le mode de chauffage de l'échantillon étudié. Ainsi, on trouve les méthodes photothermiques où l'échantillon est chauffé par l'absorption d'un rayonnement. Bien que l'effet photoacoustique ait été découvert dès 1880 par A.G. Bell [25], il n'a été utilisé pour étudier les propriétés thermiques des solides que depuis 1973 par J.G. Parker [26] et A. Rosencwaig [27]. Le chauffage, par un rayonnement modulé ou pulsé, utilisé dans les techniques photothermiques a été mis en œuvre depuis quelques décennies grâce aux travaux de R.D. Cowan [28] et W.J. Parker [29] en 1961. En revanche, les méthodes électrothermiques reposent sur l'utilisation des résistances électriques

afin de créer un gradient thermique dans le matériau étudié. Ce sont les techniques les plus anciennes et dont l'appareillage est relativement peu onéreux.

Par ailleurs, on distingue le régime stationnaire du régime dynamique. L'établissement d'un gradient stationnaire de température dans un solide permet de déterminer sa conductivité thermique en mesurant simplement le flux qui traverse le solide ainsi que les températures de ses faces. Dans le cas des solides peu conducteurs, ce régime stationnaire sera long à établir, on analyse alors le régime transitoire qui est plus précis. Dans les méthodes dynamiques, les mesures sont locales et confinées dans un volume dont les dimensions dépendent de la fréquence de modulation dans le cas d'excitation modulée ou de la durée de l'impulsion dans le cas d'excitation impulsionnelle.

1.4.2 Effet photothermique

Les méthodes d'analyse photothermiques ont en commun le fait d'exploiter l'effet photothermique, où est regroupé l'ensemble des phénomènes physiques apparaissant dans un matériau et son voisinage lors de son perturbation par une source lumineuse d'intensité modulée ou pulsée. La conversion de l'énergie lumineuse absorbée par le matériau en chaleur puis son transport par des processus non radiatifs créent une élévation locale de la température de l'échantillon. Les gradients de température ainsi générés sont à l'origine de l'apparition et de la propagation d'ondes thermiques et acoustiques; de la déformation locale de la surface du matériau; de l'apparition d'un gradient d'indice de réfraction dans un milieu transparent en contact avec la surface de l'échantillon; de l'émission d'un rayonnement infrarouge de la surface de l'échantillon et de la variation du coefficient de réflexion optique du matériau (fig. 1.14). Les techniques photothermiques se différencient les unes des autres par les moyens utilisés pour mesurer les gradients de température à travers les effets énumérés ci-dessus. Elles requièrent l'utilisation d'une source lumineuse périodiquement modulée en intensité (domaine fréquentiel) ou d'une source lumineuse délivrant des impulsions très courtes (domaine temporel). La réponse du matériau à cette excitation est fonction de ses propriétés thermiques et optiques ainsi que de la configuration du détecteur et de la géométrie du faisceau exciteur. Historiquement, la méthode photoacoustique est la première méthode photothermique utilisée. Son principe est basé sur la détection, à l'aide d'un microphone, de l'onde

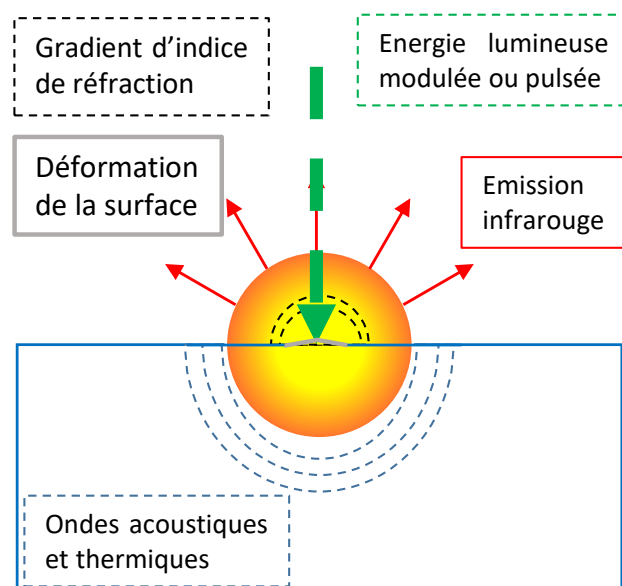


FIGURE 1.14 – Effets photothermiques et secondaires.

acoustique engendrée par l'onde thermique qui se propage dans le fluide environnant [30]. Parmi les méthodes photothermiques appliquées à l'étude des couches minces, citons par exemple la photodéformation et la détection piézoélectrique. Une présentation générale des méthodes photothermiques est proposée par Almond et Patel [31] et par Mandelis [32]. D'autres méthodes photothermiques dites « tout optique » telles que la méthode flash, l'effet mirage, la radiométrie infrarouge et la thermoréfectance, permettent aussi l'étude thermique des films d'épaisseurs micrométrique et submicrométrique. Ces techniques seront décrites en détail dans la section suivante. Parmi les méthodes électrothermiques, nous présenterons la méthode 3ω souvent utilisée dans la mesure des paramètres thermiques des couches minces.

1.4.3 Techniques de mesure

Dans cette section, nous donnerons un aperçu des différentes techniques et méthodes non stationnaires existantes dédiées à la mesure de propriétés thermiques des couches minces. Dans ce travail, nous nous limiterons aux méthodes les plus utilisées dans les laboratoires de recherche dans l'objectif de faire apparaître les différentes classes de méthodes existantes, leur domaine d'application et leurs possibles limitations.

1.4.3.1 Méthode 3ω

Cette technique de caractérisation thermique a été introduite par D.G. Cahill [33, 34] vers la fin des années 80, c'est une variante des méthodes de mesure de conductivité thermique par fil chaud. À la place du fil, une bande métallique est déposée sur le matériau à étudier. Elle permet à la fois d'engendrer la perturbation thermique et de mesurer les variations de température à la surface de l'échantillon. La méthode 3ω permet la caractérisation thermique de différents types de matériaux allant des couches minces aux matériaux massifs et elle a été utilisée pour caractériser toutes sortes d'échantillons : solide, liquide et gaz [35-37]. La bande métallique utilisée (or, argent ou platine [38]) est déposée par évaporation ou pulvérisation sur l'échantillon étudié. Sa géométrie est présentée sur la figure 1.15. La bande métallique est parcourue

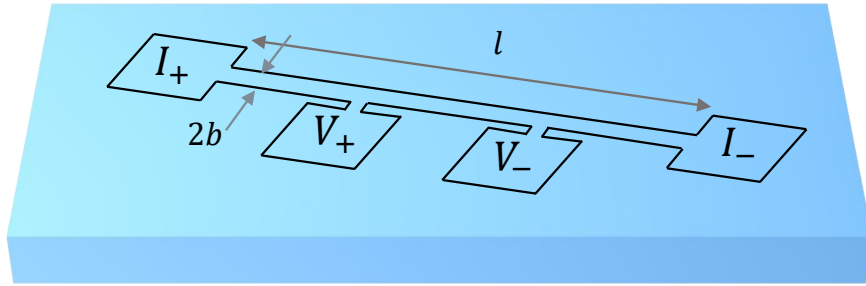


FIGURE 1.15 – Géométrie du dispositif de mesure 3ω .

par un courant sinusoïdal périodique de pulsation ω : $I(t) = I_0 \cos(\omega t)$. Par effet Joule, ce courant électrique provoque un échauffement du métal et du matériau. La puissance dissipée dans la résistance métallique est :

$$P(t) = RI(t)^2 = RI_0^2 \cos^2(\omega t) = \frac{RI_0^2}{2} [1 + \cos(2\omega t)] \quad (1.54)$$

Par suite, la variation de la température à la surface de l'échantillon suit une loi similaire en 2ω à laquelle un déphasage sera ajouté à cause de la conduction thermique dans le substrat, ainsi :

$$T(t) = T_{dc} + T_{ac} \cos(2\omega t + \phi) \quad (1.55)$$

L'amplitude de cette température alternative T_{ac} , de même que le déphasage ϕ , dépendront des propriétés thermo-physiques de l'échantillon. Par l'effet thermo-résistif, la résistance électrique du fil métallique évoluera de la même manière que

la température. Cette variation de la résistance en fonction de la température est linéaire sur une plage de température assez large et on peut écrire :

$$R = R_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (1.56)$$

où α est le coefficient de température en résistance et R_0 la résistance à la température T_0 . La résistance $R(t)$ s'écrit alors :

$$R(t) = R_0 [1 + \alpha(T_{dc} - T_0)] + R_0 \alpha T_{ac} \cos(2\omega t + \phi) \quad (1.57)$$

Ainsi la résistance va osciller autour d'une valeur continue $R_{dc} = R_0 [1 + \alpha(T_{dc} - T_0)]$ et à la même fréquence angulaire que la température. La variation de la résistance $R(t)$ est mesurée à travers la tension $V(t)$ à ses bornes :

$$\begin{aligned} V(t) &= R(t)I(t) \\ &= R_{dc}I_0 \cos(\omega t) + R_0 I_0 \alpha T_{ac} \cos(2\omega t + \phi) \cos(\omega t) \\ &= R_{dc}I_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 I_0 \alpha T_{ac}}{2} \cos(\omega t + \phi) + \frac{R_0 I_0 \alpha T_{ac}}{2} \cos(3\omega t + \phi) \end{aligned} \quad (1.58)$$

Ainsi, en mesurant à l'aide d'une détection synchrone, la composante 3ω de la tension aux bornes de la résistance à deux fréquences différentes f_1 et f_2 , il est possible de déterminer la conductivité thermique κ du matériau [34] :

$$\kappa = \frac{V^3 \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)}{4\pi l R^2 (V_{3,1} - V_{3,2})} \frac{dR}{dT} \quad (1.59)$$

où V est la tension efficace à la pulsation ω , $V_{3,1}$ et $V_{3,2}$ sont les troisièmes harmoniques ou les composantes 3ω de la tension aux fréquences f_1 et f_2 respectivement. R est la résistance moyenne de la bande métallique de longueur l et $\frac{dR}{dT}$ est le taux de variation de la résistance avec la température.

Cette technique, qui a connu de multiples configurations, a permis d'effectuer des mesures de conductivité dans des milieux homogènes comme des films minces de SiO_2 et SiNx [39] ou d' AlN [40], mais également dans des milieux complexes comme des nanotubes de carbone [41] ou des milieux multicouches [42]. Malgré sa capacité à mesurer la conductivité thermique dans des couches minces, la méthode 3ω comporte des inconvénients et des sources d'erreurs souvent négligées dans la littérature. Cette méthode nécessite une étape de calibration pour déterminer $\frac{dR}{dT}$.

Elle ne prend pas en considération les résistances d'interface, ce qui engendre des erreurs non négligeables lorsqu'on mesure la conductivité thermique d'échantillons très minces. De plus, le matériau étudié doit être un isolant électrique sinon, une couche d'isolant doit être déposée entre la bande et le matériau et une étape de calibration supplémentaire est alors nécessaire pour s'affranchir de l'effet de cette couche supplémentaire.

1.4.3.2 Méthode flash

La méthode flash ou laser flash est la norme pour les mesures de diffusivité thermique dans l'industrie des matériaux. C'est une méthode impulsionnelle proposée et introduite par W.J. Parker et al. [43] en 1961 afin de pallier les insuffisances d'autres techniques de mesure de la conductivité et la diffusivité thermiques en régime stationnaire ou non stationnaire dans lesquelles la durée de l'expérience est trop longue et qui nécessitent des échantillons de grandes dimensions. La simplicité et la rapidité de la méthode flash ont sans doute assuré son succès et elle s'est imposée comme la principale technique de mesure de la diffusivité thermique des solides. Cette méthode consiste à irradier uniformément la face avant d'un échantillon par une brève impulsion lumineuse de très courte durée produite par un laser ou une lampe flash. Un thermogramme est enregistré le plus souvent en face arrière de l'échantillon grâce à une photodiode quantique, une détection infrarouge ou un thermocouple [44]. Une analyse théorique de ce thermogramme (comparaison avec l'équation caractéristique découlant du modèle) permet d'en déduire la valeur de la diffusivité thermique. Une mesure de la quantité d'énergie absorbée permet également la détermination de la capacité thermique volumique et alors l'obtention de la conductivité thermique. Dans le cas idéal présenté dans la figure 1.16, on suppose que la chaleur générée en surface se propage par conduction sans perte dans l'échantillon, que la conversion de l'énergie lumineuse de l'impulsion en énergie thermique est instantanée et qu'elle est uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon avec une densité surfacique Q . En considérant que le matériau est opaque, isotrope, homogène et ayant des caractéristiques thermophysiques supposées constantes dans les conditions de l'expérience, la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur conduit à l'expression des variations spatiale et temporelle

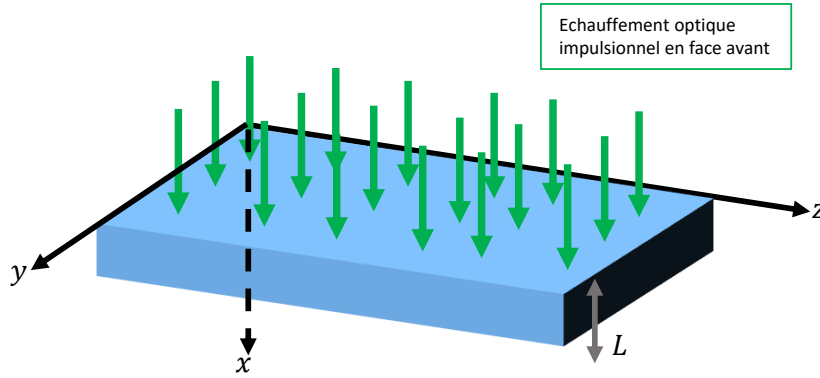


FIGURE 1.16 – Principe de la méthode flash.

de la température dans l'échantillon d'épaisseur L et dont α est la diffusivité thermique dans la direction perpendiculaire à la surface du matériau :

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho c_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (1.60)$$

L'expression de la température sur la face arrière de l'échantillon est :

$$T(L, t) = \frac{Q}{\rho c_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (1.61)$$

où la quantité $\frac{Q}{\rho c_p L}$ représente la température maximale atteinte par la face arrière ($\frac{Q}{\rho c_p L} = T_{max}$). Ainsi, la variation de la température $T(L, t)$ en fonction du temps permet de déterminer la diffusivité thermique en considérant le temps $t_{1/2}$ qui correspond au temps nécessaire pour que la température $T(L, t_{1/2})$ atteigne $\frac{T_{max}}{2}$:

$$\alpha = \frac{1.38 L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (1.62)$$

En raison de la difficulté à estimer avec précision la densité surfacique Q , la capacité thermique du matériau est rarement mesurée à l'aide de cette technique. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est souvent utilisée pour la détermination de la capacité thermique massique [45, 46]. Les deux paramètres ainsi obtenus permettront de calculer la conductivité thermique du matériau. Des travaux sont en cours concernant cette méthode [47], notamment le développement de modèles plus complexes qui prennent en compte la durée non négligeable de l'impulsion [48, 49] et

les pertes thermiques par convection ou radiation. Outre le fait que la méthode flash nécessite des échantillons de taille calibrée, un autre inconvénient est la nécessité d'avoir un matériau absorbant dans le visible sur la face avant et émissif dans l'infrarouge sur la face arrière. Ainsi, il est parfois nécessaire de déposer sur le matériau étudié d'autres couches disposant de ces propriétés. Cela peut aboutir à un échantillon plus complexe, hétérogène et dont il est difficile d'interpréter le signal mesuré [50].

1.4.3.3 Effet mirage

Cette méthode appelée aussi déflexion photothermique est l'une des méthodes les plus sensibles pour la détection d'ondes thermiques dans la gamme de fréquence allant de quelques Hz jusqu'à quelques dizaines de kHz. L'effet mirage a vu le jour en 1980 grâce aux travaux de A.C. Boccara, D. Fournier et J. Badoz [51]. La figure 1.17 illustre le principe de l'effet mirage pour la mesure des propriétés thermiques des solides : un faisceau laser pompe modulé, perpendiculaire à la surface du matériau à étudier et focalisé sur un point de cette surface, chauffe celui-ci localement. Une onde thermique est générée et il se produit alors, dans le gaz situé au voisinage immédiat de la surface chaude, un gradient de température qui induit un gradient d'indice de réfraction du gaz environnant. Un faisceau laser sonde rasant la surface de l'échantillon subit une déviation lors de la traversée de ce gradient d'indice. Cette déflexion de la sonde est mesurée à l'aide d'une photodiode à deux ou quatre quadrants. L'analyse de cette déflexion permet de déterminer la diffusivité thermique du matériau. Cette déviation ϕ est proportionnelle au gradient d'indice n et elle s'écrit alors :

$$\phi = -\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \nabla T_g dy \quad (1.63)$$

où T_g est la température locale du fluide sondé et L est la largeur de l'échantillon. Notons que ϕ est un vecteur que l'on peut décomposer sur Oz et Oy respectivement en ϕ_n et ϕ_t . Le calcul de ϕ nécessite d'abord celui de la température. Considérons le cas où l'excitation de l'échantillon est uniforme. La géométrie du problème est alors à une dimension. La résolution de l'équation de la chaleur permet d'obtenir la distribution de la température dans l'échantillon et dans le fluide adjacent. Dans l'hypothèse monodimensionnelle, la déviation par effet mirage est perpendiculaire à la surface de l'échantillon donnant une seule composante ϕ_n qui est proportionnelle

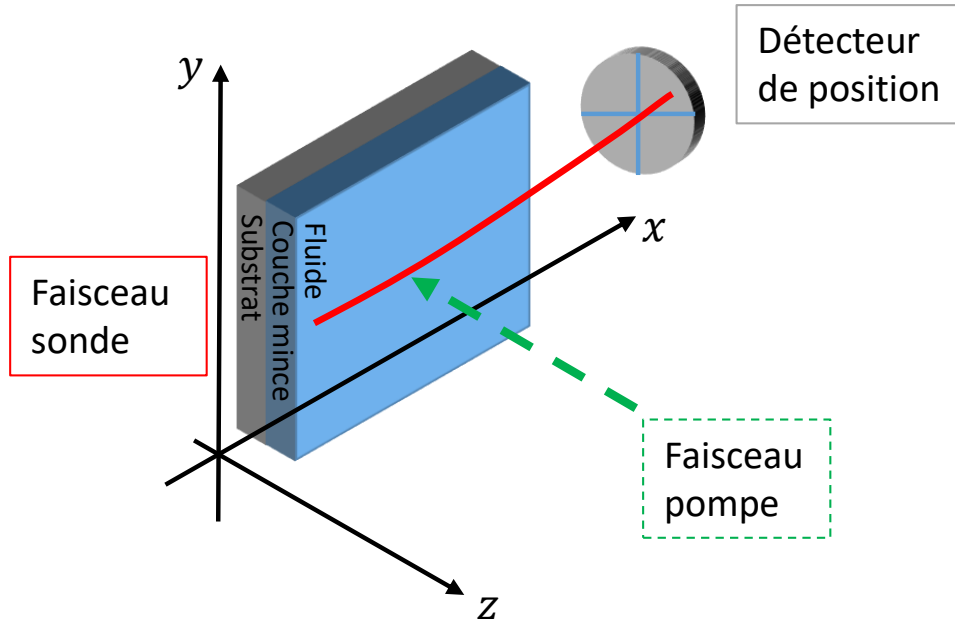


FIGURE 1.17 – Principe de l'effet mirage.

à $\frac{\partial T_g}{\partial z}$. En supposant que le diamètre de la sonde est très petit devant la longueur de diffusion thermique μ_g dans le gaz (reliée à la diffusivité thermique α_g par la relation $\mu_g = \sqrt{\frac{2\alpha_g}{\omega}}$), l'expression de la déviation normale est :

$$\phi_n = \frac{LT_0}{n} \frac{dn}{dT_g} \frac{1+j}{\mu_g} \exp \left[-\frac{(1+j)z}{\mu_g} \right] \exp(j\omega t) \quad (1.64)$$

où T_0 est une quantité complexe qui représente la température de surface de l'échantillon et qui dépend des propriétés thermiques de celui-ci (effusivité thermique et diffusivité thermique). La mesure de la déviation du faisceau sonde permet alors de remonter aux propriétés thermiques de l'échantillon. L'effet mirage connaît de nombreuses applications : cette technique est utilisée dans de nombreux domaines, comme la spectroscopie [52], la caractérisation thermique et optique des solides et des liquides [53-55] et elle est très souvent utilisée pour déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon. Outre sa sensibilité, la méthode mirage offre l'avantage d'être utilisable sur des échantillons de n'importe quelle taille, sans avoir besoin d'y déposer de fils ou de films. De plus, selon que la mesure de la déflexion du faisceau est horizontale ou verticale, elle permet de mesurer les diffusivités thermiques parallèle et perpendiculaire à la surface de matériau. Notons que l'inconvénient de

cette technique reste le fait de moyennner les mesures sur une zone large et donc d'effectuer des mesures non localisées.

1.4.3.4 Radiométrie photothermique

C'est une technique de caractérisation thermique sans contact qui est basée sur la détection du rayonnement infrarouge émis suite à l'échauffement d'un matériau par un rayonnement lumineux. Le principe de mesure associé à la radiométrie photothermique modulée est illustré sur la figure 1.18. Cette technique nécessite trois élé-

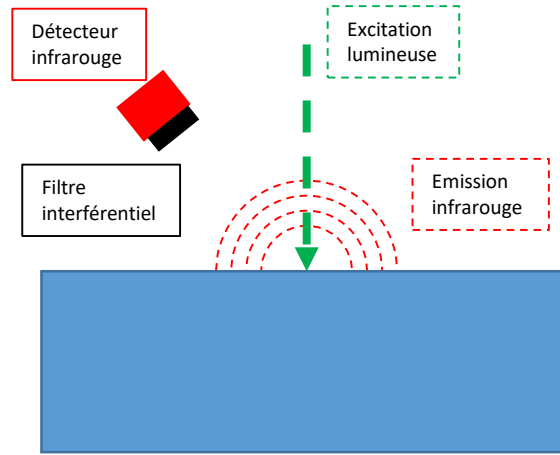


FIGURE 1.18 – Principe de la détection photothermique par radiométrie infrarouge.

ments principaux qui sont la source de chauffage de l'échantillon (généralement un faisceau laser pompe), le détecteur infrarouge pour collecter le rayonnement thermique et le dispositif d'analyse du signal (détecteur synchrone). Le signal mesuré est complexe, son amplitude et sa phase dépendent des propriétés thermiques de l'échantillon. Le principe de la radiométrie photothermique a été proposé pour la première fois par R.C. Cowan en 1961 pour la mesure de la diffusivité thermique des solides [28]. L'excitation lumineuse peut être impulsionnelle [56] ou périodique modulée [57] et sa distribution spatiale peut être uniforme ou de profil plus complexe (gaussien par exemple). Le flux du rayonnement infrarouge émis par le matériau, d'émissivité ϵ , suite à l'absorption du flux lumineux est :

$$\delta\phi_n \approx \epsilon\sigma T_0^3\delta T \quad (1.65)$$

avec $T_0 = T_e + \delta T_0$ la composante statique de la température de surface, δT_0 la composante continue de l'augmentation de la température de surface et δT l'amplitude complexe de la composante périodique de la température de surface.

Cette relation, valide pour les matériaux opaques au rayonnement infrarouge, montre que la variation du flux de rayonnement infrarouge est proportionnelle à la variation de sa température de surface. Un détecteur du rayonnement infrarouge ou une caméra infrarouge recueille le rayonnement émis et le convertit en un signal électrique dont l'expression complexe est donnée par [58, 59] :

$$S(f) = \tau(f)\delta T \quad (1.66)$$

où $\tau(f) = K(f)\epsilon\sigma T_0^3$ et $K(f)$ est une fonction de transfert électronique dépendant de la fréquence et de la géométrie du système [60]. L'amplitude et la phase du signal délivré par le capteur infrarouge dépendent de la fréquence de modulation f de la source lumineuse et sont mesurés à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone relié électriquement au capteur infrarouge. Les paramètres thermiques du matériau sont contenus dans le terme δT qui représente la variation de la température à la surface du matériau [59]. Dans le cas où le matériau est opaque à la lumière incidente et où le flux de chaleur est considéré comme unidimensionnel, alors la variation de la température de la surface illuminée est exprimée par [61] :

$$\delta T = \frac{F_0}{2\kappa_m\sigma_m} \frac{1 + \gamma_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - \gamma_{ms} \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (1.67)$$

où F_0 est la densité du flux généré par l'excitation lumineuse. Les indices m et s correspondent respectivement à l'échantillon d'épaisseur L_m et au substrat, γ_{ms} est le coefficient de réflexion des ondes thermiques à l'interface échantillon-substrat défini par :

$$\gamma_{ms} = \frac{\kappa_m\sigma_m - \kappa_s\sigma_s}{\kappa_m\sigma_m + \kappa_s\sigma_s} \quad (1.68)$$

et σ_i est le nombre d'onde complexe donné par la relation $\sigma_i = \frac{1+j}{\mu_i}$.

Notons que le signal électrique mesuré par la détection synchrone doit être normalisé afin de s'affranchir de la fonction de transfert électronique qui est difficile à estimer. Pour cela, deux balayages en fréquence sont effectués en posant l'échantillon sur deux substrats différents dont les paramètres thermiques sont bien connus. Les deux balayages en fréquence doivent se faire dans des conditions identiques. Le

signal normalisé ainsi obtenu ne sera dépendant que des paramètres thermiques du matériau étudié et de ceux des substrats. Dans le cas d'un matériau solide, la procédure de normalisation consiste à effectuer le rapport du signal obtenu en présence d'un substrat (généralement un liquide) par le signal obtenu en l'absence de substrat (l'air à la place du liquide) [61]. Le signal ainsi normalisé se réduit, dans le cas d'un matériau thermiquement épais (la longueur de diffusion thermique μ_m est très inférieure à son épaisseur L_m), à :

$$S_n(f) = \frac{1 + (\gamma_{ms} - 1) \exp(-2\sigma_m L_m)}{1 - (\gamma_{ms} - 1) \exp(-2\sigma_m L_m)} \quad (1.69)$$

En analysant l'amplitude et la phase du signal normalisé, on peut déduire la diffusivité et l'effusivité de l'échantillon et par suite la conductivité thermique. Dans le cas des couches minces, la mesure des propriétés thermiques dans la direction perpendiculaire à la couche nécessite de travailler à très haute fréquence (des centaines de MHz) afin de séparer la contribution thermique du substrat du celle de la couche. Les mesures dans ce domaine de fréquence sont limitées par la bande passante du détecteur infrarouge qui ne permet pas d'atteindre ces fréquences. Il aurait été possible d'effectuer ces mesures dans la direction parallèle à la couche en déplaçant le laser pompe, cependant, on est limité par la résolution spatiale dans l'infrarouge [62]. En conclusion, l'utilisation de la radiométrie infrarouge n'est pas la technique idoine pour l'étude des propriétés thermiques des couches minces.

1.4.3.5 Thermoréfectance

La thermoréfectance est une technique optique pompe-sonde proposée en 1982 par J. Opsal et A. Rosencwaig [63, 64]. Elle est utilisée pour la caractérisation thermique des couches minces à l'échelle submicrométrique car elle possède une résolution assez élevée, comparable au diamètre de la tache de Rayleigh, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des faisceaux. Lorsque les échelles de temps et d'espace caractéristiques du système étudié sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen et du temps de collision qui séparent deux porteurs de chaleur entre deux collisions, l'observation de phénomènes thermiques est impossible avec des systèmes classiques tels que les thermocouples. En effet, la taille du système ne permet pas la mise en place d'instrumentation de mesure directe des champs de température. De même, l'échelle de temps ultracourte des phénomènes engendrés

implique la mise en place d'instruments répondant plus vite que les phénomènes observés. Une solution est alors de déterminer l'évolution de température via l'évolution des propriétés optiques du système. Ainsi, des techniques optiques basées sur des montages pompe-sonde dans le domaine temporel, ont fait leurs apparitions avec le développement des lasers impulsionnels pico et femtoseconde [65].

Le principe de la thermoréfectance pompe-sonde, illustré par la figure 1.19, consiste

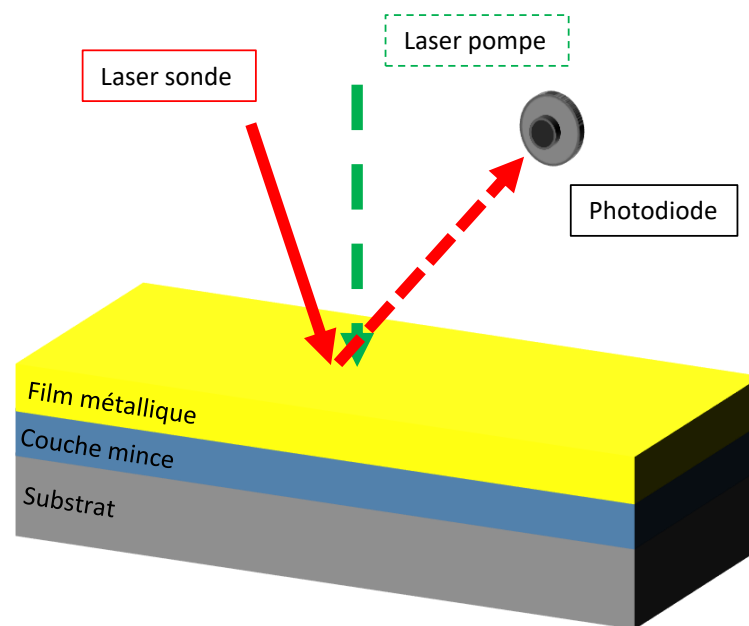


FIGURE 1.19 – Principe de la détection photothermique par thermoréfectance.

à créer une perturbation thermique dans un matériau par absorption d'une impulsion lumineuse brève provenant d'un faisceau laser « pompe ». L'absorption du faisceau pompe engendre un gradient de température qui donne lieu à la propagation d'un flux de chaleur au sein du matériau [66].

Ce flux de chaleur engendre des perturbations qui entraînent des phénomènes de dilatation et de compression du réseau qui se propagent sous la forme d'une onde acoustique dont la célérité est celle du son dans le matériau. La variation de température ainsi créée dans l'échantillon se traduit par un changement de la réflectivité de surface [67-69]. Ces variations locales sont mesurées à l'aide d'une source optique non perturbatrice ou faisceau sonde. Ce faisceau est réfléchi par l'échantillon. L'évolution de son intensité est directement liée à la variation de réflectivité de surface ΔR qui apparaît suite à la relaxation thermique du matériau. L'intensité du faisceau

sonde est enregistrée à l'aide d'une photodiode. Une loi empirique linéaire est généralement utilisée pour relier ΔR et ΔT . Dans l'hypothèse d'une faible élévation de la température ΔT , nous avons en première approximation :

$$\begin{aligned} R(T_0 + \Delta T) &= R_0 + \Delta R \\ &= R_0 + \frac{\partial R}{\partial T} \Delta T \end{aligned} \quad (1.70)$$

où T_0 est la température ambiante et R_0 est la réflectivité de surface à la température ambiante. Ainsi, la variation de température est reliée au changement de la réflectivité de surface par la relation [70] :

$$\Delta T = \left(\frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial T} \right)^{-1} \frac{\Delta R}{R_0} \quad (1.71)$$

où le coefficient de proportionnalité $\frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial T}$ est appelé le coefficient de thermoréflectivité. Il dépend des propriétés thermo-optiques du film étudié et des caractéristiques du faisceau sonde [71].

Ainsi, mesurer ΔR à travers la mesure de l'intensité du faisceau sonde réfléchi permet d'analyser le profil de température dans l'échantillon qui apparaît suite à l'excitation thermique. Cette analyse permet de déterminer les paramètres thermiques du matériau.

Une mise en œuvre efficace de la technique de caractérisation par thermoréfectance et qui conduise à une mesure sensible de la température de surface doit prendre en compte la dépendance du coefficient de réflexion vis-à-vis de la température, de la longueur d'onde d'illumination et de la nature du composant en surface. En effet, des interférences optiques se produisent dans les couches minces, conduisant éventuellement à des variations des propriétés des échantillons. De plus, la sensibilité des mesures de thermoréfectance $\frac{\partial R}{\partial T}$ peut varier de près d'un ordre de grandeur avec la longueur d'onde d'illumination. Dans tous les cas, les effets mesurés restent faibles, puisque $\frac{\partial R}{\partial T}$ est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5}K^{-1} [72]. Ainsi la mesure d'une variation relative du flux réfléchi de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} est nécessaire afin d'obtenir une précision de l'ordre de 0,1 K. Il semble donc assez difficile de faire une mesure de variation de température en mesurant le flux réfléchi par l'échantillon en continu. La mesure d'une variation alternative du flux incident, même de quelques millièmes, est beaucoup plus facile à mesurer qu'une

variation continue. En effet, dans le cas où un champ de température continu se superpose au champ de température modulé, le flux réfléchi comporte une composante alternative facile à extraire. En utilisant un traitement de signal adapté, une détection synchrone, on mesure la faible variation modulée du coefficient de réflexion. Les expériences menées avec le microscope photothermique conduisent à deux types de courbes enregistrées simultanément. L'une correspond à l'amplitude du signal, représentant l'amplitude de la modulation de température, c'est à dire l'écart de température maximal, en unités arbitraires, mesuré en un certain nombre de points. L'autre courbe correspond à la phase relative du flux modulé réfléchi par rapport à celle de l'excitation. Considérée comme méthode de mesure de propriétés thermiques, la thermoréflectance sera employée sur des matériaux en couche mince chauffés par une source extérieure modulée à une fréquence connue, engendrant une « onde thermique » dont la propagation dans le milieu, ainsi que nous le verrons, dépendra de la fréquence de la source, connue, des propriétés thermiques du matériau et des résistances thermiques d'interfaces, à déterminer. Outre ses applications à l'étude des propriétés thermiques de matériaux, on peut aussi mesurer des températures à l'aide du dispositif de thermoréflectance où on l'appliquera alors à des composants électroniques ou microélectroniques dont le fonctionnement en courant modulé sera source de chaleur par effet Joule. Il faudra alors coupler la mesure de variation de réflectivité avec un dispositif d'étalonnage permettant de mesurer, pour le matériau du composant, le coefficient de proportionnalité entre ΔR et ΔT .

1.4.4 Choix d'une technique pour la caractérisation thermique des matériaux

La variété et le grand nombre de méthodes existantes pour la caractérisation de propriétés thermiques montrent qu'il n'existe pas de solution unique adaptée à toutes les problématiques de caractérisation thermique. Selon les travaux menés, le choix de la méthode doit répondre à des besoins spécifiques. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte la nature des paramètres que l'on souhaite mesurer. Certaines méthodes en régime permanent permettront de mesurer directement la conductivité thermique alors que d'autres sont plus adaptées pour mesurer des paramètres comme la diffusivité thermique ou l'effusivité thermique. Le deuxième critère à considérer est l'état (solide, liquide, gaz, poudre ...) de la matière à caractériser et les conditions (température, pression ...) dans lesquelles on souhaite

effectuer cette caractérisation. Un dernier critère important, étroitement lié au précédent est le type de conducteur thermique : isolants thermiques ou bons conducteurs thermiques. Par exemple, les isolants thermiques pourront être caractérisés par la méthode de la plaque chaude gardée [73] qui, en revanche, ne permet pas de caractériser les bons conducteurs thermiques.

L'étude des phénomènes thermiques à l'échelle submicrométrique nécessite de travailler dans une gamme de temps allant de quelques nanosecondes à quelques microsecondes. Comme nous venons de le voir, les méthodes photothermiques « tout optique » (méthode flash, effet mirage, radiométrie infrarouge) peuvent être utilisées dans ce genre d'étude. Cependant, il est difficile de trouver parmi elles celle qui soit à la fois sans contact, avec une résolution sub-micrométrique et qui permette de déterminer à la fois les paramètres thermiques des couches minces et les résistances thermiques d'interfaces. La technique de caractérisation par thermoréfectance répond bien à ses attentes. Nous avons fait le choix d'utiliser cette technique pour l'étude des phénomènes de transport thermique dans les couches minces. Le chapitre 2 est consacré à la description détaillée de cette technique et aux procédures originales de détermination des paramètres thermiques que nous avons développées dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 2

Thermoréfectance pompe-sonde et modélisation du transfert thermique

Depuis les années 1950, des efforts considérables ont été déployés pour caractériser la conductivité thermique et la résistance de contact thermique dans les matériaux massifs [74-77]. Cependant, la plupart des techniques classiques de mesure de la conductivité thermique ne disposent pas de la résolution spatiale nécessaire pour mesurer le gradient de température ou le flux de chaleur sur une échelle de longueur inférieure à plusieurs dizaines de micromètres. L'étude du transfert thermique dans les couches minces nécessite le développement d'instruments et de méthodologies spécifiques pour tenir compte de deux particularités : la dimension caractéristique (submicrométrique) et le temps caractéristique du transfert de chaleur (submicroseconde). Ainsi est né le besoin de développer une instrumentation nouvelle, spécifique, permettant l'analyse sans perturbation et sans contact du fonctionnement thermique de composants microélectroniques. Une grande sensibilité, une grande résolution et un temps de réponse court sont nécessaires dans ce genre d'étude.

Jusqu'à la fin des années 1980, la littérature ne faisait état que de travaux en thermoréfectance qui concernaient les matériaux massifs [78]. En 1990, il a été observé le début de travaux concernant l'étude de matériaux dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre.

2.1 Techniques de thermoréflectance

Dans cette section, le principe de la thermoréflectance pompe-sonde est décrit. On distingue des applications dans le domaine temporel et d'autres dans le domaine fréquentiel.

2.1.1 Principe général

Le champ d'application de la technique de thermoréflectance pompe-sonde s'est élargi à partir des années 1990 grâce au développement de nouvelles sources laser (impulsionnelles ou modulées). Dans cette technique, un faisceau laser intense appelé faisceau pompe est absorbé par l'échantillon et son énergie lumineuse est convertie en énergie thermique. Cela se traduit par une élévation de la température que l'on peut détecter grâce à un autre faisceau laser, de plus faible puissance, appelé faisceau sonde. Cette élévation de la température induit une variation de la réflectivité de l'échantillon qui est détectée grâce au faisceau sonde qui se réfléchit sur l'échantillon. L'intensité du faisceau sonde réfléchi est mesurée à l'aide d'une photodiode, et sa variation est directement proportionnelle à l'élévation de température.

Le flux de chaleur est créé après l'absorption du faisceau lumineux de la manière suivante : l'énergie lumineuse de la pompe absorbée en surface de l'échantillon est transmise aux électrons de conduction qui diffusent au sein du film. Ces derniers atteignent un état d'équilibre par collisions électrons-électrons en quelques centaines de femtosecondes. Ensuite, l'énergie thermique est transférée au réseau cristallin par interactions électrons-phonons. Quelques picosecondes sont nécessaires à la thermalisation du bain de phonons. Une fois cet équilibre atteint, l'énergie se propage à travers toute la structure sous forme d'un flux de chaleur [66].

Plusieurs techniques sont utilisées pour sonder les variations de température de l'échantillon : en créant un retard temporel entre l'excitation de la pompe et l'arrivée de la sonde sur l'échantillon (TDTR), en variant la fréquence de modulation pour une position alignée des deux faisceaux pompe et sonde (FDTR) ou en créant un décalage spatial entre les deux faisceaux pompe et sonde pour une seule fréquence de modulation, technique appelée en anglais « Frequency-Domain ThermoReflectance with Offset » (FDTR-O).

Depuis son apparition, cette technique optique s'est imposée comme un outil

très performant pour la caractérisation thermique de différentes structures (monocristal, polycristal, ou amorphe) et de différentes natures (métal, semi-conducteur, ou isolant). Cette méthode permet l'étude des systèmes tels que les films minces, les multicouches, les super-réseaux et les nanoparticules [79-82]. Cette technique présente trois avantages principaux :

- C'est une méthode de mesure sans contact et non destructive.
- Lorsque la structure étudiée est un film métallique, ou recouverte d'un film métallique, pour la majorité des longueurs d'onde utilisées, la profondeur de pénétration optique est très faible, permettant ainsi une très haute résolution.
- C'est une technique dotée d'une très grande dynamique temporelle, ce qui permet l'étude de phénomènes extrêmement rapides.

2.1.2 Relation entre la variation de la réflectivité et la variation de la température

La technique de thermoréfectance est basée sur la mesure de la variation relative de la température ΔT à travers la variation relative de la réflectivité $\Delta R(t)$ de la couche mince étudiée. Dans le cas où le matériau est soumis à une perturbation de nature thermique, le changement de réflectivité dû au gradient de température est donné par la relation [67, 83] :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \int_0^\infty f(z) \Delta T(z, t) dz \quad (2.1)$$

où $f(z)$ est la fonction de sensibilité optique qui correspond à un développement au premier ordre du coefficient de réflectivité de l'échantillon [67, 84]. Elle tient compte du fait que le faisceau sonde pénètre dans le matériau et que son intensité réfléchie est sensible aux variations d'indice en profondeur. Elle est donnée par la relation :

$$f(z) = f_0 \left[\frac{\partial n}{\partial T} \sin \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} nz - \phi \right) + \frac{\partial k}{\partial T} \cos \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} nz - \phi \right) \right] \exp \frac{-z}{\xi} \quad (2.2)$$

avec

$$f_0 = \frac{16\pi}{\lambda_0} \times \frac{[n^2(n^2 + k^2 - 1)^2 + k^2(n^2 + k^2 + 1)^2]^{\frac{1}{2}}}{[(n + 1)^2 + k^2]^2} \quad (2.3)$$

$$\phi = \arctan \left(\frac{n^2 + k^2 + 1}{n^2 + k^2 - 1} \right) \quad (2.4)$$

où n et k sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction, λ_0 est la longueur d'onde de la sonde et $\zeta = \frac{\lambda_0}{4\pi k}$. Lorsque la profondeur de pénétration optique ζ est faible devant l'épaisseur du film métallique, l'énergie lumineuse est entièrement absorbée par le film et la borne supérieure de l'intégrale dans 2.1 peut être limitée à l'épaisseur du métal. De plus, le temps caractéristique de diffusion thermique dans le métal est très court, alors la température au sein du film est homogène $\Delta T_{film}(z, t) \propto \Delta T_{film}(0, t)$. Dans l'équation 2.1, le terme de température ne dépend plus de z et l'intégrale ne dépend que du temps. La variation relative de la réflectivité est alors directement proportionnelle à la variation de température :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \Theta \Delta T_{film}(t) \quad (2.5)$$

avec Θ défini comme le coefficient de thermoréfectivité qui dépend notamment des propriétés thermo-optiques du métal ainsi que de la longueur d'onde considérée [71, 85] :

$$\Theta = \int_0^{d_{film}} f(z) dz. \quad (2.6)$$

2.2 Thermoréfectance dans le domaine temporel

Les méthodes de thermoréfectance transitoire ultra-rapides sont devenues une technique puissante et polyvalente permettant de caractériser les propriétés thermiques d'une grande variété d'échantillons comprenant des films minces [86-89] et des matériaux massifs [90, 91]. En particulier, la technique de thermoréfectance dans le domaine temporel (TDTR : Time-Domain ThermoReflectance) a été appliquée afin de mesurer les propriétés thermiques des matériaux ayant des valeurs de conductivité thermique allant de $0,03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (films désordonnés de disé-léniure de tungstène WSe_2 [86]) à $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (diamant ou graphite [92, 93]). La capacité thermique des matériaux [94] et la résistance thermique [95, 96] de diverses interfaces solide/solide ont également été mesurées avec la TDTR. En tant que technique pompe-sonde, la TDTR présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de mesure de la conductivité thermique. Par exemple, elle nécessite une préparation minimale des échantillons et aucune conception délicate de capteurs de température. Elle fonctionne aussi bien dans des conditions ambiantes normales ou à travers la fenêtre d'une chambre à vide [97]. La TDTR a été la première

technique de thermoréflectance développée et utilisée pour la caractérisation thermique de couches minces. Elle repose sur la mesure des parties réelle et imaginaire du signal de thermoréflectance en fonction d'un décalage temporel entre l'excitation thermique et la réponse du matériau.

2.2.1 Réponse thermique d'un matériau soumis à un train d'impulsions dans la TDTR

Une source laser femtoseconde délivre un train d'impulsions $I_p(t)$ à la fréquence de répétition F_p (correspondant à une période T_p). Ce train d'impulsion peut être assimilé à un peigne de Dirac lorsque la durée de l'impulsion est très inférieure à T_p . Il peut être modulé ou non en intensité par une fonction périodique $m(t)$, généralement une fonction cosinus ou créneau (fig. 2.1), et cela à l'aide d'un modulateur acousto-optique. L'expression de l'intensité modulée est :

$$I_p(t).m(t) = I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{\infty} m(qT_p) \cdot \delta(t - qT_p) \quad (2.7)$$

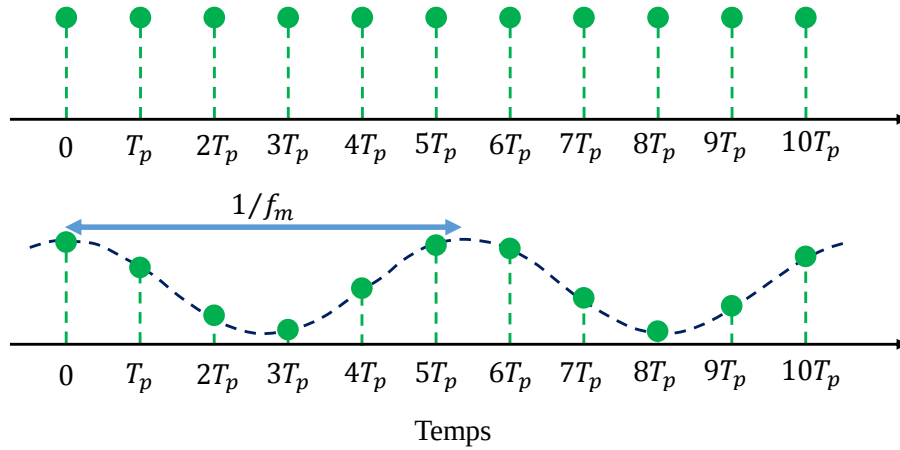


FIGURE 2.1 – Train d'impulsions pompe (a) non modulé (b) modulé par une fonction $(1 + \cos(2\pi f_m t))$.

La réponse du matériau à cette excitation est la convolution entre l'excitation et la réponse impulsionnelle $R_0(t)$ de l'échantillon (représentée sur la figure 2.2) :

$$R(t) = [I_p(t).m(t)] \otimes R_0(t) = I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{\infty} m(qT_p) \cdot R_0(t - qT_p) \quad (2.8)$$

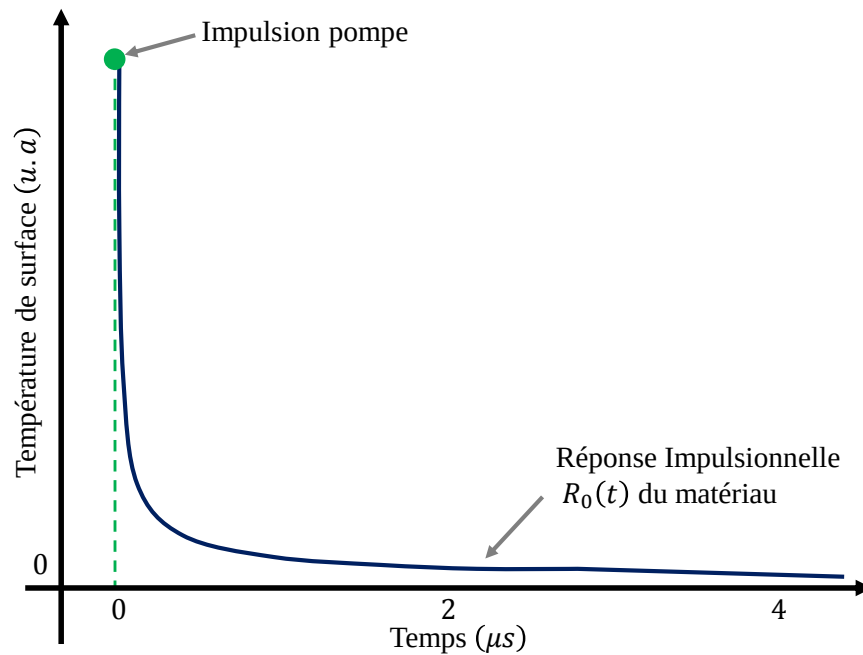


FIGURE 2.2 – Réponse thermique impulsionnelle de l'échantillon soumis à une impulsion femtoseconde.

Cette réponse correspondant à la température en surface du matériau est représentée sur la figure 2.3. Que le faisceau pompe soit modulé ou non, on observe un régime transitoire correspondant à une augmentation rapide de la température moyenne de la surface du matériau, puis un régime d'équilibre établi autour d'une température moyenne après quelques centaines d'impulsions. La mesure de la réflectivité $R(t)$ (partie réelle et partie imaginaire) permet d'obtenir les propriétés thermiques de l'échantillon, dont dépend $R_0(t)$ [98, 99].

Il existe deux configurations pour la mesure de ce signal de thermoréflectance, l'une synchrone et l'autre asynchrone. La figure 2.4 représente le montage optique correspondant à la configuration synchrone de la TDTR. Dans cette configuration, un seul laser fournit les impulsions pompe et sonde, qui sont séparées à l'aide d'un cube polarisant. Une ligne à retard est introduite sur le trajet de la sonde pour retarder son arrivée sur l'échantillon. Le fonctionnement de ce montage est largement développé dans la littérature [100]. L'inconvénient majeur de ce système est lié à la présence de la ligne à retard et au bruit généré par l'instrumentation mise en place (vibrations mécaniques de la platine et fluctuations du laser). Cela nécessite de faire un grand nombre d'expériences et de moyenner ensuite les données, ce qui entraîne

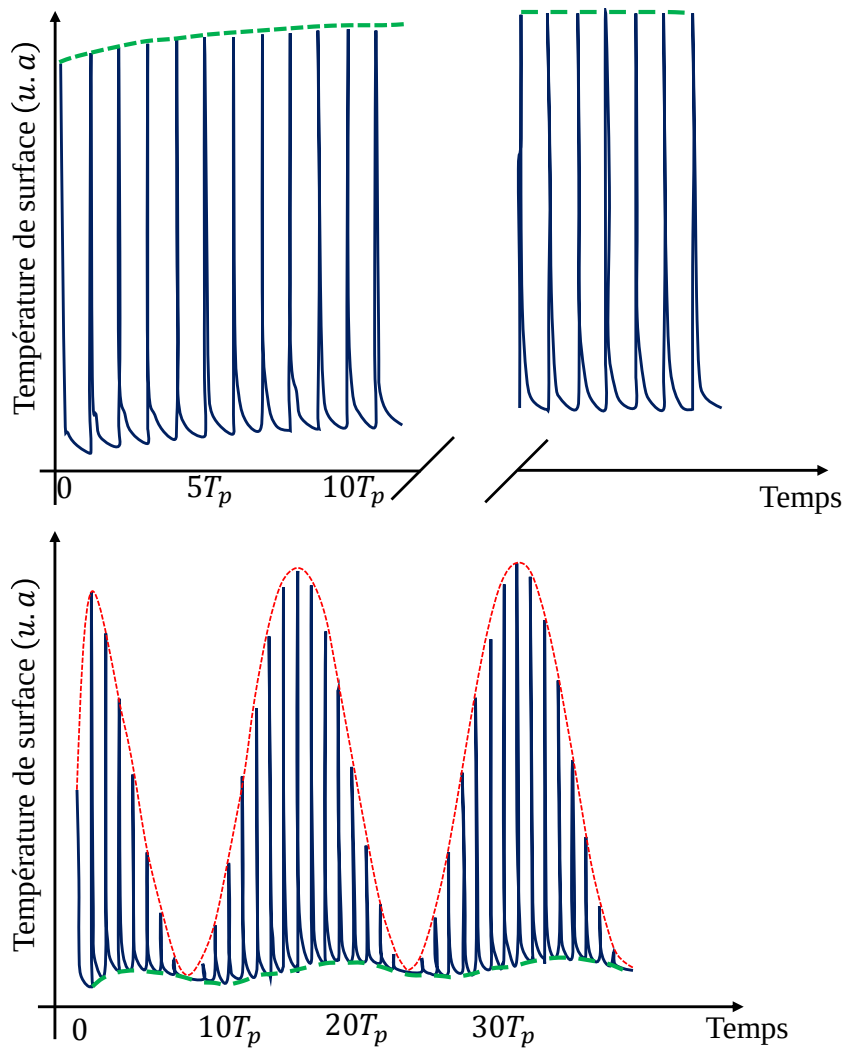


FIGURE 2.3 – Réponse thermique d'un matériau (a) cas d'une excitation non modulée (b) cas d'une modulation en $(1 + \cos(2\pi f_m t))$.

des expériences longues durant lesquelles la reproductibilité des mesures peut être affectée.

La figure 2.5 représente le montage optique correspondant à la configuration asynchrone de la TDTR [101, 102]. Cette seconde configuration a été mise au point afin de s'affranchir des différents artéfacts qui polluent le signal. Deux sources lasers différentes sont utilisées, l'une fournit les impulsions pompe et l'autre les impulsions sonde. Les impulsions des deux lasers sont générées à des fréquences de répétition légèrement différentes. De cette manière est créé un décalage entre la pompe et la sonde analogue à celui créée par la ligne à retard dans la configuration synchrone.

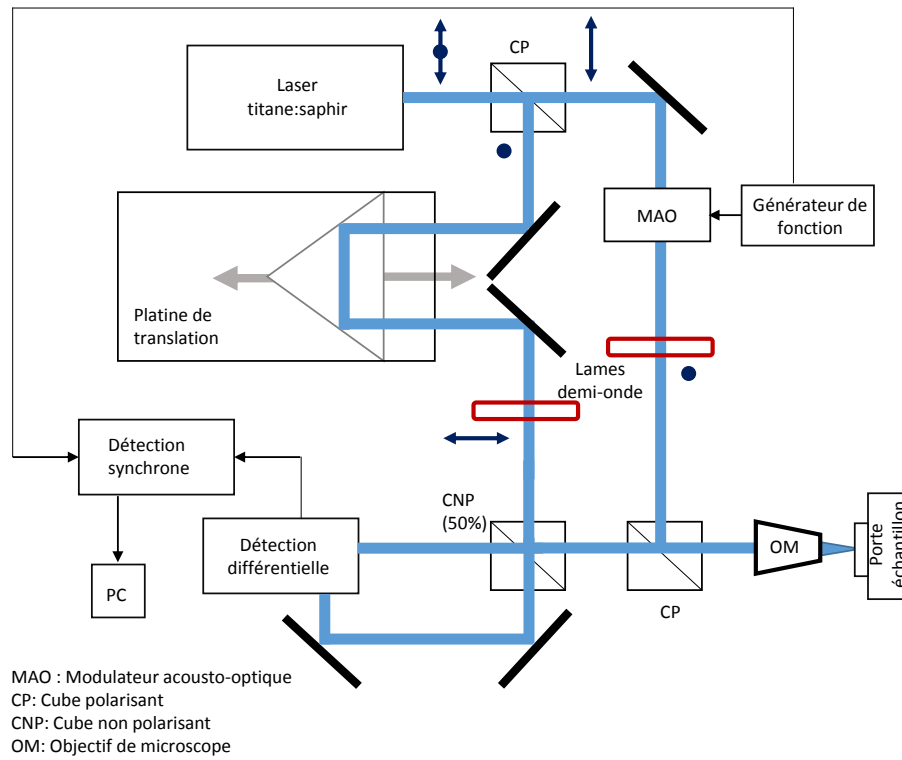


FIGURE 2.4 – Configuration synchrone de la TDTR.

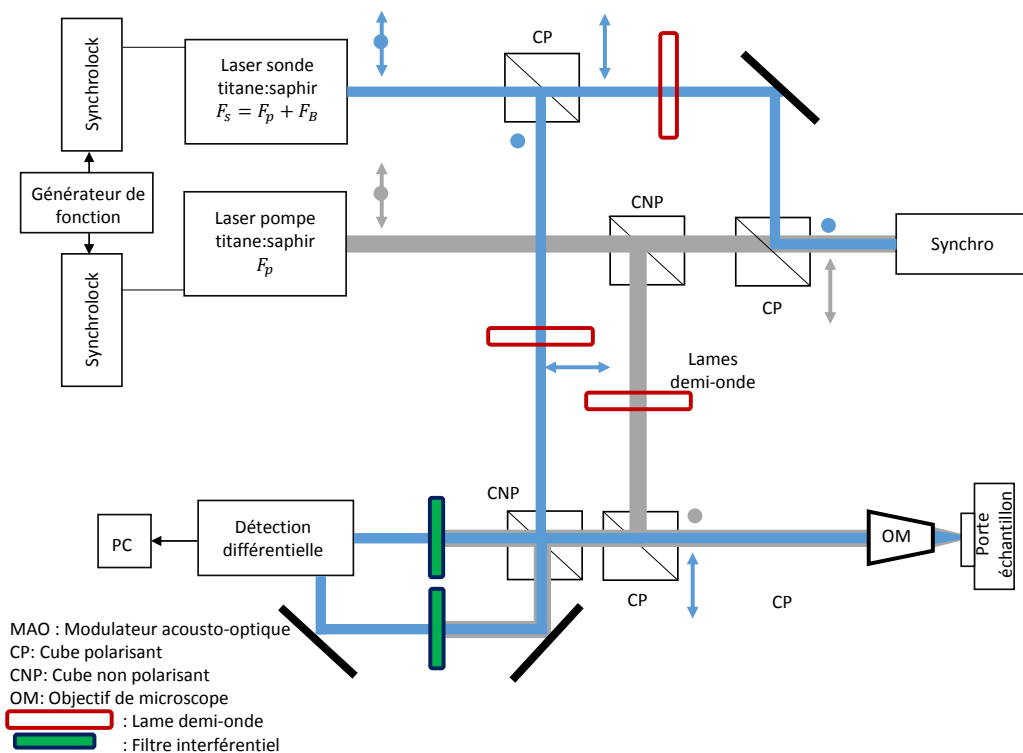


FIGURE 2.5 – Configuration asynchrone de la TDTR.

2.2.2 Caractérisation thermique à l'aide de la TDTR

Avec le développement des lasers pulsés pico et femtoseconde dans les années 1980, la technique de thermoréfectance a été largement utilisée pour étudier l'acoustique picoseconde, les propriétés optiques et les propriétés de transport thermique dans les couches minces et les interfaces.

En 1986, Paddock et Eesley [103] ont été les premiers à mesurer la diffusivité thermique de films métalliques à l'aide de la thermoréfectance transitoire picoseconde. Ils ne prenaient pas en compte les effets cumulatifs dus aux taux de répétition des lasers et leur modèle thermique était unidimensionnel. En 1996, W.S. Capinski et H.J. Maris ont proposé, à partir d'un échantillonnage synchrone, une expression du signal issue de la détection synchrone [104, 105]. Cette technique a été perfectionnée au cours des deux dernières décennies pour mesurer la conductivité thermique anisotrope et sonder le transport spectral de phonons [106, 107].

Bien que des progrès significatifs aient été réalisés dans l'observation des phénomènes du transport thermique à l'échelle nanométrique, la plupart des études utilisent encore la conductivité thermique effective de matériaux nanostructurés comme langage commun pour interpréter les résultats et communiquer entre différentes communautés des domaines de la physique des matériaux et de l'ingénierie. De même, bien que la TDTR puisse être utilisée pour étudier des phénomènes hors équilibre tels que le transport quasi balistique de phonons [106, 108, 109] et le couplage électron-phonon [110] en raison de sa capacité à détecter les évolutions de température à des résolutions à l'échelle micrométrique et à la picoseconde, la majorité des travaux expérimentaux dans la littérature ont déduit des propriétés thermiques basées sur la loi de Fourier avec une conductivité thermique effective. Cependant, il convient de prendre des précautions lors de l'application d'un modèle de transport thermique par diffusion à des systèmes où une fraction importante de la chaleur est transportée par des phonons à long libre parcours moyen [16]. Il y a eu plusieurs publications sur la solution d'une équation unidimensionnelle de diffusion de la chaleur à travers des structures en couches. D.G. Cahill [99] étend l'algorithme de Feldman [111] à la conduction thermique tridimensionnelle et l'applique pour calculer les réponses thermiques dans la TDTR. En revanche, Schmidt [107] a adopté l'approche décrite dans le livre de Carslaw et Jaeger (*Conduction of heat in solids*) et l'a étendue pour prendre en compte la conduction thermique tridimensionnelle et anisotrope. La complexité de ces modèles thermiques permet également, à l'aide

de la TDTR, de déterminer de nombreuses propriétés thermiques impliquées dans le modèle, notamment la capacité thermique, la conductivité thermique dans le plan κ_r , la conductivité thermique dans le plan transversal κ_z et la conductance d'interface G . Cependant, l'extraction du paramètre cible avec plusieurs paramètres inconnus pose de grands défis. Par conséquent, le nombre de paramètres inconnus doit être réduit lors de l'exécution de mesures TDTR.

Les principaux avantages et inconvénients de la technique TDTR sont les suivants :

- Elle permet d'isoler l'effet de la conductance d'interface de la conductivité thermique de la couche mince.
- Elle offre une résolution temporelle élevée.
- L'équipement est complexe et coûteux.
- La précision est généralement limitée en raison des incertitudes liées aux nombreux paramètres expérimentaux.

En plus de la configuration TDTR « standard » décrite précédemment, il existe une grande variété de techniques TDTR associées [112, 113].

En tenant compte de la complexité du banc de mesure dans le domaine temporel et du prix élevé des équipements nécessaires à la réalisation de ce banc, la technique de thermoréfectance dans le domaine fréquentiel (FDTR), décrite dans la section suivante, semble être une démarche alternative pour la caractérisation thermique des couches minces.

2.3 Thermoréfectance dans le domaine fréquentiel

2.3.1 Principe et applications

La technique de thermoréfectance dans le domaine fréquentiel (FDTR) utilise deux lasers, le laser pompe qui est modulé et un laser sonde qui n'est pas modulé. Ces sources laser continues (non pulsées) sont peu coûteuses. La modulation est assurée à l'aide d'un modulateur acousto-optique. Cette technique est beaucoup plus facile à mettre en œuvre que la technique TDTR dans ses configurations synchrone et asynchrone. L'intensité du laser de pompe est modulée à une fréquence f et crée une oscillation de température sur la surface de l'échantillon à la même fréquence f . L'intensité du faisceau sonde réfléchi sur la surface sera mesurée par une photodiode. L'analyse du signal (amplitude et phase) de thermoréfectance ainsi obtenu

en fonction de la fréquence f permet de déterminer les paramètres thermiques de l'échantillon.

L'utilisation de cette technique pour la mesure des paramètres thermiques des couches minces nécessite de travailler à très haute fréquence de modulation (voir section 2.4). Schmidt et al. ont implémenté la FDTR pour mesurer la conductivité thermique de films d'or et d'aluminium de 20 à 100 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de silice fondue [114]. Pour cela, un balayage en fréquence de 25 kHz jusqu'à 20 MHz a été nécessaire. Par ailleurs, la technique FDTR permet, en déplaçant l'échantillon par rapport aux faisceaux lasers, d'établir une cartographie des paramètres thermiques du matériau [115].

2.3.2 Avantages et inconvénients de la FDTR

La FDTR permet d'obtenir des résultats équivalents à ceux obtenus par la TDTR. Elle présente en plus certains avantages :

- Permet d'éviter la complexité, le bruit et les parasites associées à un étage à retard mécanique et le coût élevé d'un système de laser pulsé.
- Offre une bonne sensibilité pour les films minces submicrométriques.
- Utilise une source laser continue à la place de laser femtoseconde très coûteux.
- Est applicable aux mesures à basse température et sous vide.
- Présente un alignement optique plus simple comparé à celui de la TDTR.

Cependant, elle présente deux inconvénients majeurs :

- La normalisation du signal mesuré expérimentalement nécessite deux balayages en fréquence, dans des conditions identiques, effectués en posant la couche mince sur deux substrats différents.
- La nécessité de travailler à très hautes fréquences.

Afin de s'affranchir de ces deux inconvénients, nous proposons dans la suite de ce travail une variante de la technique de thermoréfectance dans le domaine fréquentiel, appelée FDTR-O. Dans cette configuration, le balayage en fréquence est remplacé par un balayage spatial où le faisceau pompe et le faisceau sonde sont décalés l'un par rapport à l'autre. Cette configuration, qui sera détaillée dans le chapitre 3 peut aussi être vue comme une variante de la TDTR dans laquelle l'étude de l'atténuation de la température en fonction du temps est remplacé par une étude de cette atténuation en fonction de l'éloignement du point source.

Après ce tour d'horizon des techniques de thermoréfectance, nous allons à présent étudier des modèles de transfert thermique dans les couches minces.

2.4 Configuration à deux couches : modélisation thermique dans le cas d'une couche mince sur un substrat

Pour obtenir les paramètres thermiques des couches minces à partir des mesures expérimentales, il faut développer dans un premier temps les modèles de transfert thermique de la chaleur dans la couche mince et les milieux adjacents.

2.4.1 Distribution de la température : cas unidimensionnel

La figure 2.6 montre la configuration du système étudié, qui consiste en une couche mince (milieu 1) intercalée entre 2 milieux thermiquement semi-infinis : l'air (milieu 0) et un substrat (milieu 2).

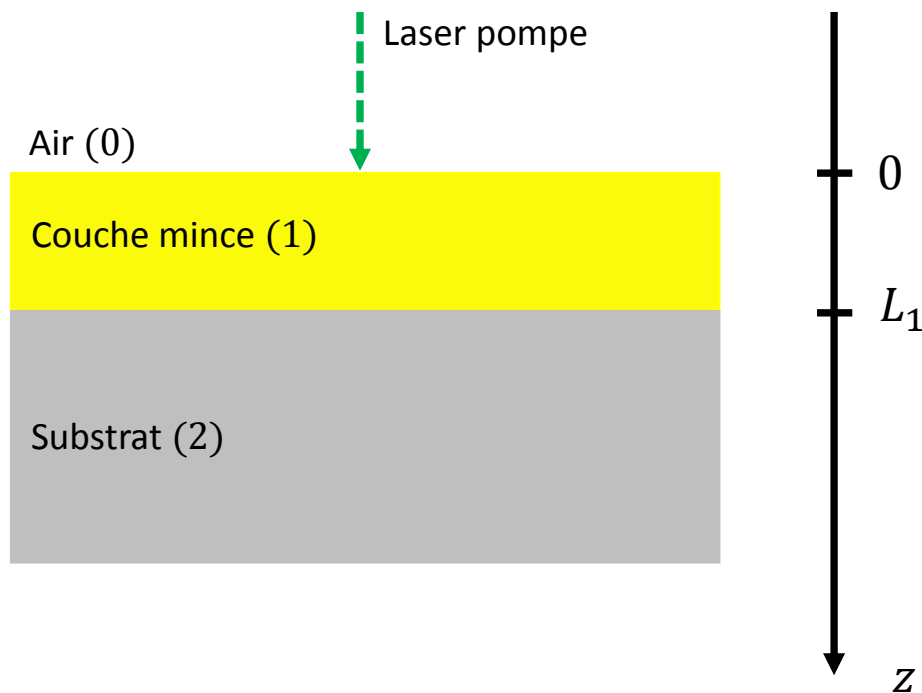


FIGURE 2.6 – Configuration de l'échantillon étudié par thermoréfectance.

Dans le cas d'une excitation périodique et d'un transfert thermique unidimensionnel (cas où la taille du faisceau laser est très grande devant la longueur de diffusion thermique) le long de l'axe z , l'équation de la chaleur dans un milieu i (fig.2.6),

en l'absence de source interne de chaleur, se réduit à l'équation suivante :

$$\frac{d^2 T_i}{dz^2} - \sigma_i^2 T_i = 0 \quad (2.9)$$

avec $\sigma_i^2 = j\omega/\alpha_i$ où $j^2 = -1$ et $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence de modulation et α_i étant la diffusivité thermique du milieu (i) considéré. La solution générale de cette équation différentielle est :

$$T_i(z, \omega) = A_i \exp(-\sigma_i z) + B_i \exp(\sigma_i z) \quad (2.10)$$

Cette expression peut être réécrite pour chacune des couches ($i = 0, 1$ et 2) du système étudié (fig.2.6) :

$$T_0(z, \omega) = A_0 \exp(-\sigma_0 z) + B_0 \exp(\sigma_0 z), \quad z \leq 0 \quad (2.11)$$

$$T_1(z, \omega) = A_1 \exp(-\sigma_1 z) + B_1 \exp(\sigma_1 z), \quad 0 \leq z \leq L_1 \quad (2.12)$$

$$T_2(z, \omega) = A_2 \exp[-\sigma_2(z - L_1)] + B_2 \exp[\sigma_2(z - L_1)], \quad z \geq L_1 \quad (2.13)$$

Les coefficients A_0, A_1, A_2, B_0, B_1 et B_2 sont déterminées à partir des conditions aux limites.

La continuité de la température (conditions de Dirichlet) entre les différentes couches permet d'écrire :

$$T_0(z \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.14)$$

$$T_0(z = 0) = T_1(z = 0) \quad (2.15)$$

$$T_1(z = L_1) = T_2(z = L_1) \quad (2.16)$$

$$T_2(z \rightarrow +\infty) = 0 \quad (2.17)$$

La surface de l'échantillon ($z = 0$) est soumise à une densité de flux thermique modulé et uniforme $F = \frac{F_0}{2} \exp(j\omega t)$ [116]. Vu que le terme $\exp(j\omega t)$ va apparaître dans les solutions des différentes équations différentielles, pour simplifier, ce terme ne sera pas repris dans les développements qui vont suivre.

Si nous considérons que les flux thermiques dans cet échantillon sont régis uniquement par la loi de Fourier, les conditions de continuité de ces flux aux interfaces

(conditions de Neumann) sont :

$$-\kappa_0 \left(\frac{\partial T_0}{\partial z} \right)_{z=0} + \frac{F_0}{2} = -\kappa_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (2.18)$$

$$-\kappa_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right)_{z=L_1} = -\kappa_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial z} \right)_{z=L_1} \quad (2.19)$$

L'application de ces conditions aux limites en tenant compte des équations 2.11-2.13 permet d'obtenir le système d'équations suivant :

$$T_0 = B_0 \exp(\sigma_0 z), \quad A_0 = 0 \quad (2.20)$$

$$A_1 + B_1 = B_0 \quad (2.21)$$

$$T_2 = A_2 \exp(-\sigma_2 z), \quad B_2 = 0 \quad (2.22)$$

$$A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) + B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = A_2 \quad (2.23)$$

$$-\kappa_0 \sigma_0 B_0 + \frac{F_0}{2} = \kappa_1 \sigma_1 A_1 - \kappa_1 \sigma_1 B_1 \quad (2.24)$$

$$\kappa_1 \sigma_1 A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) - \kappa_1 \sigma_1 B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = \kappa_2 \sigma_2 A_2 \quad (2.25)$$

En résolvant ce système d'équations, nous obtenons l'ensemble des coefficients A_0 , A_1 , A_2 , B_0 , B_1 et B_2 . Les coefficients A_1 et B_1 , qui interviennent dans l'expression de la température T_1 de la couche mince sont :

$$A_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left[\frac{1}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \quad (2.26)$$

$$B_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left[\frac{\gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \quad (2.27)$$

avec γ_{ij} le coefficient de réflexion des ondes thermiques, donné par :

$$\gamma_{ij} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1} \quad (2.28)$$

avec $b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}$, où e_i et e_j sont les effusivités thermiques des milieux considérés. En introduisant ces termes dans l'équation 2.12, nous obtenons finalement l'expression de la distribution de la température dans la couche mince :

$$T_1(z, \omega) = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left\{ \frac{1 + \gamma_{12} \exp[-2\sigma_1 (L_1 - z)]}{1 + \gamma_{01} \gamma_{12} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right\} \exp(-\sigma_1 z) \quad (2.29)$$

Dans le cas des couches minces d'épaisseur submicrométrique, étudiées au cours de ce travail, L_1 est de l'ordre de 10^{-7} m. En travaillant dans le domaine des basses fréquences, et pour une diffusivité thermique de la couche mince d'or de l'ordre de 10^{-5} m s^{-2} , la quantité $\sigma_1 L_1 = (1 + j)L_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}}$ tend vers 0 et donc le terme $\exp(-2\sigma_1 L_1)$ tend vers 1. Ainsi, dans le cas d'une couche mince d'or en contact avec l'air ($b_{01} \rightarrow 0$ et $\gamma_{01} \rightarrow -1$), l'expression 2.29 se simplifie :

$$T_1(0, \omega) = \frac{F_0}{2\kappa_2\sigma_2} \quad (2.30)$$

Nous observons dans ces conditions que la température de surface de la couche mince ne dépend pas des propriétés de la couche mince, mais de celles du substrat. Aux basses fréquences, on ne peut mesurer les paramètres thermiques de la couche mince. Ces paramètres pourront être mesurés à des fréquences où la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de l'épaisseur de la couche étudiée. Dans le cas de l'or, il est nécessaire d'utiliser des fréquences de l'ordre de 300 MHz. Ces fréquences sont au-delà des limites de fonctionnement de nos appareils de mesure. En outre, à ces fréquences, le rapport signal sur bruit sera très faible.

Comme nous venons de le voir, il est difficile de déterminer les paramètres thermiques de la couche mince en étudiant le transfert thermique à travers la couche mince (le long de l'axe des z) en utilisant un modèle unidimensionnel. Dans la section suivante, nous allons montrer qu'il est possible d'évaluer les paramètres thermiques de la couche mince en étudiant le transfert thermique transversal à l'aide d'un modèle tridimensionnel.

2.4.2 Distribution de la température : cas tridimensionnel

Considérons une couche mince illuminée à l'aide d'un faisceau laser pompe (distribution gaussienne de l'intensité) de rayon très faible (quelques micromètres) focalisé sur cette couche.

Pour un matériau isotrope à symétrie circulaire et de diamètre infini tel que décrit par la figure 2.7, le champ de température dans les trois dimensions de l'espace $T_{(3D)}$ peut être obtenu en résolvant l'équation de la chaleur suivante :

$$\nabla^2 T_i(r, \omega, z) - \sigma_i^2 T_i(r, \omega, z) = 0 \quad (2.31)$$

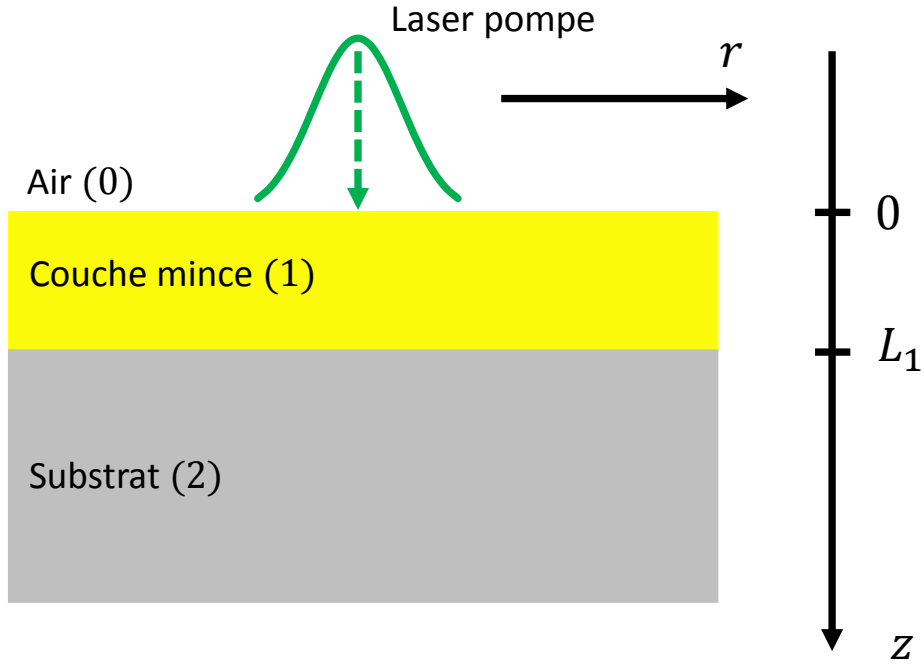


FIGURE 2.7 – Géométrie utilisée pour la modélisation tridimensionnelle.

Les conditions aux limites de Dirichlet de ce système sont :

$$T_0(r, \omega, z \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.32)$$

$$T_0(r, \omega, 0) = T_1(r, \omega, 0) \quad (2.33)$$

$$T_1(r, \omega, L_1) = T_2(r, \omega, L_1) \quad (2.34)$$

$$T_2(r, \omega, z \rightarrow +\infty) = 0 \quad (2.35)$$

Lorsqu'un faisceau gaussien de rayon R_p (à $1/e^2$ de l'intensité maximale) est absorbé sur la surface du matériau ($z = 0$), les conditions de continuité des flux thermiques sont :

$$-\kappa_0 \left[\frac{\partial T_0(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} + \frac{F_0}{2} \exp\left(-\frac{2r^2}{R_p^2}\right) = -\kappa_1 \left[\frac{\partial T_1(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (2.36)$$

$$-\kappa_1 \left[\frac{\partial T_1(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=L_1} = -\kappa_2 \left[\frac{\partial T_2(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=L_1} \quad (2.37)$$

où F_0 représente la densité de flux thermique [116] générée par la source lumineuse au centre du faisceau lumineux ($r = 0$ et $z = 0$).

La transformée de Hankel [117, 118] est une transformée de Fourier bidimensionnelle qui présente une symétrie cylindrique de révolution. La transformée de Hankel d'ordre 0 d'une fonction $f(r)$ est la fonction $F(\lambda)$ notée $H_0[f(r)]$ et définie par :

$$F(\lambda) = \int_0^\infty f(r) J_0(\lambda r) r dr \quad (2.38)$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre zéro et $\lambda(m^{-1})$ est la fréquence spatiale radiale [119] associée à la variable radiale r . De même, la transformée inverse de Hankel de la fonction $F(\lambda)$ s'écrit :

$$f(r) = \int_0^\infty F(\lambda) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (2.39)$$

En coordonnées cylindriques, l'équation différentielle 2.31 s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T_i(r, \omega, z)}{\partial z^2} - \sigma_i^2 T_i(r, \omega, z) = 0 \quad (2.40)$$

À la suite de plusieurs intégrations par parties et en supposant à chaque étape que les contributions en $x = 0$ et $x \rightarrow \infty$ sont nulles, on peut calculer la transformée de Hankel du terme radial $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right)$:

$$\begin{aligned} H_0 \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) \right\} &= \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) J_0(\lambda r) r dr \\ &= \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) J_0(\lambda r) dr \\ &= - \int_0^\infty \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) \lambda J_0'(\lambda r) dr \end{aligned} \quad (2.41)$$

Une relation de récurrence de la fonction de Bessel permet d'écrire :

$$J_{n+1}(x) = \frac{n J_n(x)}{x} - J_n'(x) \quad (2.42)$$

On en déduit que $J_0'(\lambda r) = -J_1(\lambda r)$. Ainsi, la transformée du terme radial sera :

$$H_0 \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) \right\} = \int_0^\infty \left(\frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) \lambda r J_1(\lambda r) dr \quad (2.43)$$

La relation entre les fonctions de Bessel et ses dérivées permet d'écrire [120] :

$$\frac{d}{dr} [r J_n(\lambda r)] = \frac{\lambda r}{2n} [(n+1) J_{n-1}(\lambda r) - (n-1) J_{n+1}(\lambda r)] \quad (2.44)$$

Ainsi, en appliquant cette dérivée à l'ordre $n = 1$, on aura :

$$\frac{d}{dr} [rJ_1(\lambda r)] = \lambda rJ_0(\lambda r). \quad (2.45)$$

Une dernière intégration par partie dans l'équation 2.43 nous donne ainsi :

$$\begin{aligned} H_0 \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_i(r, \omega, z)}{\partial r} \right) \right\} &= - \int_0^\infty T_i(r, \omega, z) \lambda \times \lambda r J_0(\lambda r) dr \\ &= - \lambda^2 \int_0^\infty T_i(r, \omega, z) J_0(\lambda r) r dr \\ &= - \lambda^2 H_0 [T_i(r, \omega, z)] \\ &= - \lambda^2 T_i(\lambda, \omega, z) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Par conséquent, la transformée de Hankel des deux membres de l'équation différentielle 2.40 nous permet d'écrire :

$$- \lambda^2 T_i(\lambda, \omega, z) + \frac{d^2 T_i(\lambda, \omega, z)}{dz^2} - \sigma_i^2 T_i(\lambda, \omega, z) = 0 \quad (2.47)$$

On a ainsi l'équation de diffusion unidimensionnelle en z de la température $T_i(\lambda, \omega, z)$:

$$\frac{d^2 T_i(\lambda, \omega, z)}{dz^2} - s_i^2 T_i(\lambda, \omega, z) = 0 \quad (2.48)$$

où $s_i^2 = \lambda^2 + \sigma_i^2$ est le nombre d'onde complexe associé à la fréquence spatiale λ .

Les conditions aux limites dans l'espace de Hankel sont les mêmes que celles définies dans l'espace réel sauf pour la relation 2.36 qui devient [120] :

$$- \kappa_0 \left[\frac{\partial T_0(\lambda, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} + \frac{F_0 R_p^2}{2} \exp \left(- \frac{\lambda^2 R_p^2}{2} \right) = - \kappa_1 \left[\frac{\partial T_1(\lambda, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (2.49)$$

L'équation différentielle 2.48 est analogue à celle développée dans le cas du transfert de chaleur unidimensionnel (Eq.2.9). Les solutions à ces deux équations différentielles sont analogues, nous pouvons donc déduire la solution de l'équation 2.48 à partir de la solution de l'équation 2.9 qui est donnée par l'expression 2.29, en tenant compte de la condition aux limites modifiée (Eq.2.49) :

$$T_{1(3D)}(\lambda, \omega, z) = \frac{F_0 R_p^2}{2\kappa_1 s_1 (1 + B_{01})} \left\{ \frac{1 + \Gamma_{12} \exp[-2s_1(L_1 - z)]}{1 + \Gamma_{01} \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right\} \exp \left[- \left(s_1 z + \frac{\lambda^2 R_p^2}{2} \right) \right] \quad (2.50)$$

Le coefficient de réflexion Γ_{ij} des ondes thermiques à l'interface $i - j$ lors de la propagation tridimensionnelle est donné par [118, 119] :

$$\Gamma_{ij}(\lambda) = \frac{B_{ij}(\lambda) - 1}{B_{ij}(\lambda) + 1} \quad (2.51)$$

avec

$$B_{ij}(\lambda) = \frac{\kappa_i s_i(\lambda)}{\kappa_j s_j(\lambda)} \quad (2.52)$$

Les indices i et j correspondent aux milieux 0, 1 ou 2 indiqués sur la figure 2.7.

En utilisant la transformation inverse de Hankel, nous obtenons la distribution de la température dans la couche mince induite par un faisceau pompe gaussien dans l'espace réel :

$$T_{1(3D)}(r, \omega, z) = \int_0^\infty T_{1(3D)}(\lambda, \omega, z) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (2.53)$$

2.4.3 Signal détecté par thermoréfectance

Nous avons vu précédemment que la température de surface est mesurée par thermoréfectance, c'est à dire à travers le changement de la réflectivité avec la température. Ce changement de réflectivité est mesuré par la variation de l'intensité d'un faisceau sonde réfléchi par la surface. Ce faisceau sonde présente aussi une distribution d'intensité gaussienne $g(r)$ de rayon R_s (à $1/e^2$ de l'intensité maximale). Ce faisceau sonde mesure ainsi la moyenne pondérée de la température de surface $T_{1(3D)}(r, \omega, 0)$. Le signal de thermoréfectance obtenu est [99, 121] :

$$S(r, \omega, 0) = \int_0^\infty T_{1(3D)}(r, \omega, 0) g(r) r dr \quad (2.54)$$

Nous pouvons aussi exprimer $S(r, \omega, 0)$ en utilisant les transformées de Hankel. Le théorème de Parseval nous permet d'écrire :

$$S(r, \omega, 0) = \int_0^\infty T_{1(3D)}(\lambda, \omega, 0) G(\lambda) \lambda d\lambda \quad (2.55)$$

avec $G(\lambda) = H_0[g(r)]$ la transformée de Hankel de la distribution gaussienne du faisceau sonde, $T_{1(3D)}(\lambda, \omega, 0)$ étant la température de surface dans le domaine de Hankel donnée par l'expression 2.50.

Considérons le cas le plus général où le faisceau sonde est décalé d'une distance x_0 par rapport au centre du faisceau pompe (voir fig.2.8), l'expression de la distribution de l'intensité du faisceau sonde est donnée par [121] :

$$g(x, y) = A_s \exp \left\{ -\frac{2[(x - x_0)^2 + y^2]}{R_s^2} \right\} \quad (2.56)$$

Le problème étudié rompt la symétrie axiale. Cependant, il peut être reformulé en un cas d'étude résolu dans l'espace de Hankel, et cela en considérant que la détection avec un faisceau sonde décalé d'une distance x_0 et d'intensité $g(x, y)$ est équivalent à une redistribution uniforme de cette intensité sur un profil axisymétrique en forme d'anneau :

$$g(r) = \frac{A_s}{\pi} \exp \left[-\frac{2(r^2 + x_0^2)}{R_s^2} \right] \int_0^\pi \exp \left(\frac{4rx_0 \cos \theta}{R_s^2} \right) d\theta \quad (2.57)$$

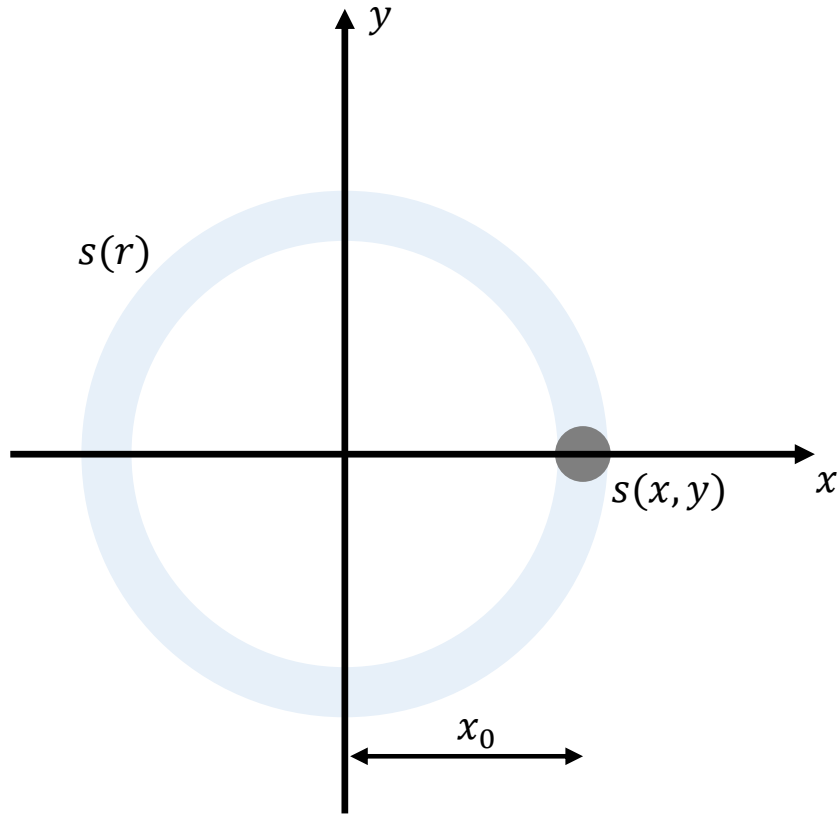


FIGURE 2.8 – Redistribution uniforme de l'intensité du faisceau sonde décalé sur un anneau axisymétrique.

En utilisant la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre 0, $I_0(x)$:

$$I_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) d\theta \quad (2.58)$$

L'expression de $g(r)$ devient :

$$g(r) = A_s \exp \left[-\frac{2(r^2 + x_0^2)}{R_s^2} \right] I_0 \left(\frac{4rx_0}{R_s^2} \right) \quad (2.59)$$

En effectuant un développement de Taylor de la fonction de Bessel modifiée I_0 [120] :

$$I_0 \left(\frac{4rx_0}{R_s^2} \right) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m!)^2} \left(\frac{2x_0 r}{R_s^2} \right)^{2m} \quad (2.60)$$

on obtient :

$$g(r) = A_s \exp \left[-\frac{2(r^2 + x_0^2)}{R_s^2} \right] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m!)^2} \left(\frac{2x_0 r}{R_s^2} \right)^{2m} \quad (2.61)$$

La transformée de Hankel $G(\lambda)$ de $g(r)$ est calculée en utilisant la propriété suivante [120, 122] :

$$H_0[r^2 f(r)] = -\frac{1}{4\pi\lambda} \frac{d}{d\lambda} \left[\lambda \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} \right] \quad (2.62)$$

L'expression de $G(\lambda)$ ainsi obtenue est :

$$G(\lambda) = A_s \exp \left\{ - \left[\left(\frac{\sqrt{2}x_0}{R_s} \right)^2 + \left(\frac{R_s\lambda}{\sqrt{2}} \right)^2 \right] \right\} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m!)^2} \left(\frac{\sqrt{2}x_0}{R_s} \right)^{2m} l_m \left(\frac{R_s\lambda}{2} \right) \quad (2.63)$$

où le polynôme $l_m(x)$ est défini récursivement par :

$$l_{m+1}(x) = -\frac{1}{\lambda} \left[(\pi^2 x^3 - x) l_m(x) + \left(\frac{1}{4\pi^2} - x^2 \right) l'_m(x) + \frac{x}{4\pi^2} l''_m(x) \right] \quad (2.64)$$

avec $l_0(x) = \pi$ et $l'_m(x)$ et $l''_m(x)$ respectivement les dérivées première et seconde de $l_m(x)$.

Comme nous l'avons vu, afin de déterminer l'expression du signal détecté, il faut évaluer numériquement l'intégrale suivante :

$$S(r, \omega, 0) = \int_0^\infty T_{1(3D)}(\lambda, \omega, 0) G(\lambda) \lambda d\lambda. \quad (2.65)$$

avec $G(\lambda)$ calculé à l'aide des relations 2.63 et 2.64.

Il a été montré que si $x_0 \leq 4R_p$, les 40 premiers termes de la somme dans l'expression de $G(\lambda)$ sont suffisants pour calculer $G(\lambda)$ [121]. Par ailleurs, la borne supérieure de l'intégrale dans l'expression 2.65, peut être limitée à la quantité $2/\sqrt{R_p^2 + R_s^2}$ sans erreur significative [99].

Nous avons développé un algorithme sur Matlab afin de calculer $S(r, \omega, 0)$ à partir de l'expression 2.63. L'amplitude et la phase du signal $S(r)$ pour 25 valeurs différentes de x_0 ont été calculées. Dans ce calcul, nous avons évalué $G(\lambda)$ seulement jusqu'à l'ordre 10. Il a fallu environ 10 heures pour effectuer ce calcul. Il apparaît donc que si l'on souhaite effectuer des calculs jusqu'à l'ordre 40 comme il est nécessaire, il faudra prévoir de très longues durées de calcul. Afin de diminuer ce temps de calcul, nous avons décidé d'utiliser le calculateur proposé par notre université (Calculco). Le temps d'exécution a été alors réduit de presque la moitié (pour l'ordre 10). Nous avons voulu ensuite réaliser le calcul jusqu'à l'ordre 30. Ce calcul n'avait pas abouti au bout de 24 heures. Nous avons par ailleurs essayé de nombreuses solutions pour réduire la complexité de notre code Matlab en générant tout d'abord les coefficients de $I_m(x)$ et en déterminant ensuite l'expression de $G(\lambda)$ avant de calculer l'intégrale, mais le temps de calcul nécessaire demeurerait trop important.

Or, notre processus d'ajustement numérique nécessite que cette intégrale soit calculée de nombreuses fois. Dans ces conditions, le coût en temps de calcul de cette procédure devient prohibitif. C'est pourquoi, nous avons décidé d'utiliser une autre approche basée sur la notion du rayon effectif, décrite et justifiée dans la section suivante.

2.4.4 Calcul du signal de thermoréfectance en utilisant la notion du rayon effectif

Nous avons déjà vu que les variations de température de surface sont détectées par la photodiode suite aux variations de réflectivité de la surface de la couche mince. La composante harmonique de ces variations de réflectivité est évaluée en détectant les variations d'intensité du faisceau sonde réfléchi sur la surface de l'échantillon. Le signal de thermoréfectance $S(r, \omega)$ mesuré est le résultat de la convolution de la température $T_{1(3D)}$ avec la distribution d'intensité I_s du faisceau sonde [123-125] :

$$S(r, \omega) = T_{1(3D)}(r, \omega, 0) \otimes I_s(r) \quad (2.66)$$

où $I_s(r) = \exp(-2r^2/R_s^2)$ et R_s est le rayon du faisceau sonde à $1/e^2$ de l'intensité maximale.

En utilisant la propriété de convolution de la transformée de Hankel :

$$H_0[f(r) \otimes g(r)] = F(\lambda)G(\lambda) \quad (2.67)$$

l'expression 2.66 devient :

$$\begin{aligned} H_0[S(r, \omega)] &= H_0[T_{1(3D)}(r, \omega, 0) \otimes I_s(r)] \\ &= T_{1(3D)}(\lambda, \omega, 0)I_s(\lambda) \end{aligned} \quad (2.68)$$

On observe ainsi que le signal détecté peut être considéré comme étant le résultat de l'excitation de l'échantillon par un faisceau pompe gaussien de rayon effectif [123, 125] $R_e = \sqrt{R_p^2 + R_s^2}$ et de la détection de la température par un faisceau sonde ponctuel dont le rayon tend vers zéro.

En utilisant la transformée inverse de Hankel, nous avons déterminé l'expression du signal mesuré [126] en fonction de la distance entre le faisceau pompe et le faisceau sonde et en fonction de la fréquence :

$$\begin{aligned} S(r, \omega, z = 0) &= \int_0^\infty \frac{F_0 R_e^2}{2\kappa_1 s_1 (1 + B_{01})} \left[\frac{1 + \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)}{1 + \Gamma_{01} \Gamma_{12} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{\lambda^2 R_e^2}{2}\right) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \end{aligned} \quad (2.69)$$

On observe qu'à travers l'utilisation de la notion du rayon effectif, on obtient une expression du signal de thermoréfectance plus simple que celle donnée par l'expression 2.65. Dans ce cas, le temps de calcul nécessaire pour évaluer $S(r, \omega)$ est largement réduit. Nous avons utilisé l'expression 2.69 pour ajuster l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance mesuré en fonction de la distance entre le faisceau pompe et le faisceau sonde ou la fréquence de modulation f du faisceau pompe. Différents ajustements numériques nous ont permis de déterminer la conductivité thermique et la diffusivité thermique des couches minces étudiées. L'utilisation de l'expression 2.69 n'est assujettie à aucune condition sur la fréquence de modulation ou sur les paramètres thermiques. Elle peut être appliquée dans de très nombreux cas de figure.

Dans la section suivante, nous présentons une autre procédure pour la détermination des paramètres thermiques des couches minces. Elle est basée sur une

méthode d'approximation asymptotique développée par Frétigny et al. [127]. Cette procédure ne peut être utilisée que dans le cas d'une couche mince de conductivité thermique très grande par rapport à celle du substrat.

2.4.5 Analyse du signal de thermoréfectance à travers une procédure d'approximation asymptotique

Les approximations asymptotiques revêtent une importance primordiale dans l'analyse appliquée des phénomènes mettant en jeu la résolution des équations différentiels et des intégrales très complexes. En général, ces approximations asymptotiques ont tendance à décrire le comportement limite d'une fonction. Bien que les approximations asymptotiques soient un sujet ancien introduit par Laplace, de nouvelles méthodes et techniques apparaissent régulièrement dans la littérature.

Afin de décrire de manière simple la propagation des ondes thermiques dans un milieu donné, R. Wong a proposé dans son livre : « Asymptotic Approximations of Integrals » [128] une analyse asymptotique du gradient de température à des distances suffisamment grandes par rapport au point d'excitation. Ainsi, en tenant compte d'une part de la parité de $T_{1(3D)}(\lambda, \omega, 0)$ et de la possibilité de remplacer la fonction de Bessel J_0 par la fonction de Hankel du premier type d'ordre 0, $H_0^{(1)}$, le signal donné par l'expression 2.69 devient :

$$S(r, \omega, 0) \approx \int_0^\infty T_{1(3D)}(\lambda, \omega, 0) H_0^{(1)}(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (2.70)$$

En considérant d'autre part le comportement asymptotique de la fonction de Hankel, il apparait que le signal de thermoréfectance, dans le cas d'une couche mince de conductivité thermique κ_1 très grande par rapport à celle du substrat κ_2 ($\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \ll 1$), a un comportement asymptotique décrit par la relation suivante [128] :

$$S(r, \omega, 0) \propto \frac{1}{\sqrt{r}} \exp(i\lambda_0 r) \quad (2.71)$$

où λ_0 est un paramètre dépendant des propriétés thermiques et géométriques de l'échantillon, donné par le développement du second ordre suivant [127] :

$$\lambda_0^2 \approx \frac{-i\omega}{\alpha_1} - \epsilon \frac{\kappa_2}{\kappa_1} L_1^3 \sqrt{\frac{\omega}{\alpha_2} - \frac{\omega}{\alpha_1}} + \frac{\kappa_2^2 L_1^2}{6\kappa_1^2} \left[2i \left(\frac{\omega}{\alpha_2} - \frac{\omega}{\alpha_1} \right) L_1^2 + 3 \right] + o \left[\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \right)^3 \right] \quad (2.72)$$

Cette expression de λ_0 est valide seulement dans le cas où la condition suivante est satisfaite [127, 128] :

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \ll \frac{L_1}{\mu_2} \ll \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad (2.73)$$

Cette condition est facilement remplie lorsque le contraste de conductivité thermique est grand ($\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \leq 10^{-1}$) et pour des épaisseurs inférieures à la longueur de diffusion thermique du substrat.

Ainsi, le signal de thermoréfectance $S(r, \omega)$ multiplié par $\sqrt{r}$ a un comportement exponentiel décrit par la fonction $\exp[-(A + iB)r]$, où A et B sont deux paramètres, en lien avec λ_0 , donnés par les deux relations suivantes :

$$(A^2 - B^2)L_1 = \frac{\kappa_2}{\kappa_1 \sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_1}} \sqrt{\omega} - \frac{\kappa_2^2}{2\kappa_1^2 L_1} \quad (2.74)$$

$$B^2 - A^2 + 2AB = \frac{1}{\alpha_1} \omega + \frac{\kappa_2^2}{2\kappa_1^2 L_1^2} \quad (2.75)$$

Il apparait ainsi que l'évolution asymptotique de la phase du signal en fonction de r est une droite de coefficient directeur B et que celle de la quantité $\ln [|S(r, \omega)| \sqrt{r}]$ en fonction de r est une droite de coefficient directeur A . Ces deux coefficients directeurs dépendent de la fréquence. Cette dépendance est régie par les paramètres thermiques du substrat et de la couche mince. On détermine dans un premier temps $A(\omega)$ et $B(\omega)$ pour différentes fréquences de modulation. Ensuite, en traçant les deux fonctions $f(\omega) = B^2 - A^2 + 2AB$ et $g(\omega) = (A^2 - B^2)L_1$ en fonction de ω et $\sqrt{\omega}$ respectivement, on obtient deux droites dont les pentes p et q sont reliées aux paramètres thermiques par les deux relations suivantes :

$$\alpha_1 = \frac{1}{p} \quad (2.76)$$

$$\kappa_1 = \frac{\kappa_2}{q\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{\alpha_2} - p} \quad (2.77)$$

Dans cette méthode asymptotique, la détermination des paramètres thermiques de la couche mince (κ_1, α_1) n'est possible que si la condition 2.73 est vérifiée et si les propriétés thermiques du substrat sont connues. Ainsi, la méthode asymptotique ne peut pas être utilisée dans tous les cas de figure contrairement à la méthode d'ajustement numérique basée sur l'expression 2.69 du signal que nous avons développée dans la section précédente.

2.4.6 Validation du modèle

Dans le but de valider le modèle thermique tridimensionnel que nous avons développé dans le cas de deux couches (Eq. 2.50) et de valider l'expression du signal de thermoréfectance donné par l'équation 2.69, nous avons effectué une simulation pour la mesure des propriétés thermiques d'une couche mince d'or déposée sur un substrat semi-infini de verre [129]. Pour cela, nous avons généré, dans un premier temps, le signal de thermoréfectance (amplitude et phase) correspondant à l'aide de l'équation 2.69. Ensuite, nous avons utilisé la méthode d'approximation asymptotique pour déterminer la conductivité thermique et la diffusivité thermique de la couche mince. Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus avec les paramètres thermiques utilisés pour générer le signal de thermoréfectance. Les paramètres de simulation utilisés sont présentés dans le tableau 2.1.

α_0	$1,87 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
κ_0	$0,0238 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$
α_1	$9,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
κ_1	$207 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$
α_2	$8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
κ_2	$1,38 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$
R_e	$10 \text{ }\mu\text{m}$
L_1	500 nm

TABLE 2.1 – Paramètres d'entrée du programme de simulation pour la génération de l'amplitude et de la phase.

Les figures 2.9 et 2.10 représentent respectivement l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance simulé pour quatre fréquences de modulation : 50, 100, 150 et 200 kHz. L'amplitude et la phase sont normalisées par rapport au signal obtenu en $r = 0$ (les deux lasers sont parfaitement alignés).

Afin d'appliquer la méthode asymptotique, nous avons représenté l'évolution du logarithme de l'amplitude normalisée multiplié par $\sqrt{r}$ en fonction de r (fig.2.11).

Des régressions linéaires sont appliquées aux données représentées sur les figures 2.11 et 2.10 dans le but de déterminer les pentes A et B pour chaque fréquence de modulation. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.2.

L'utilisation de ces couples de points $[A(\omega), B(\omega)]$ permet de tracer les courbes représentant les deux fonctions f et g . Les variations de f en fonction de ω et celle de g en fonction de $\sqrt{\omega}$ sont représentées respectivement sur les figures 2.12 et 2.13.

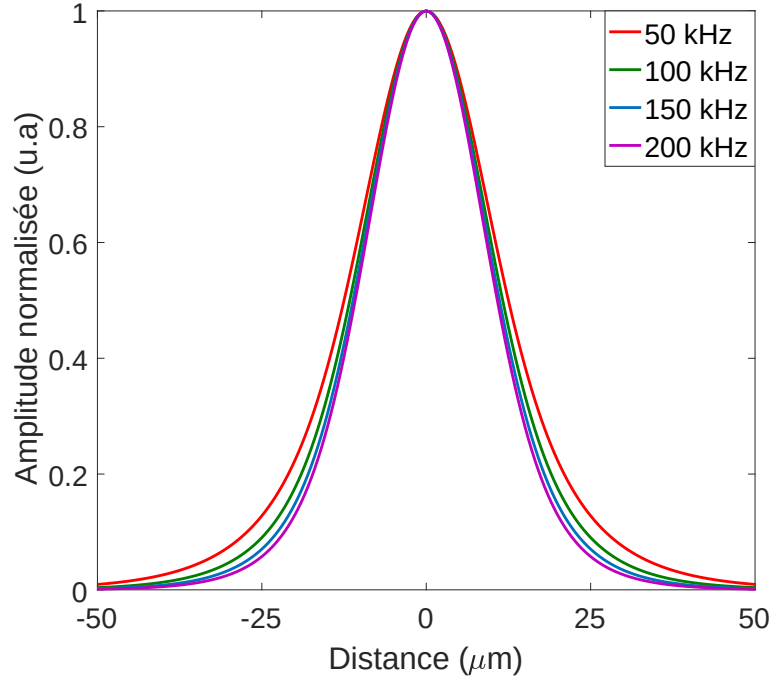


FIGURE 2.9 – Variation de l'amplitude normalisée en fonction de la distance entre les deux faisceaux pour plusieurs fréquences.

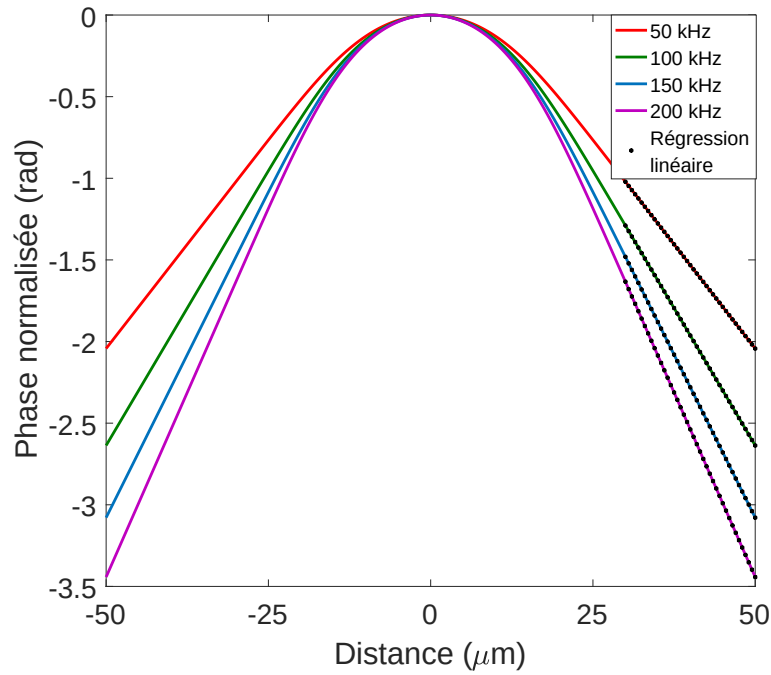
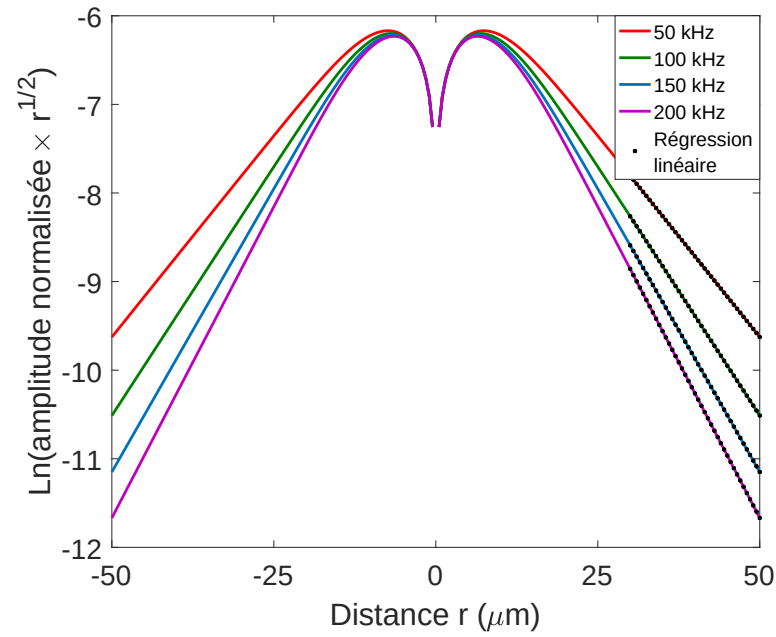
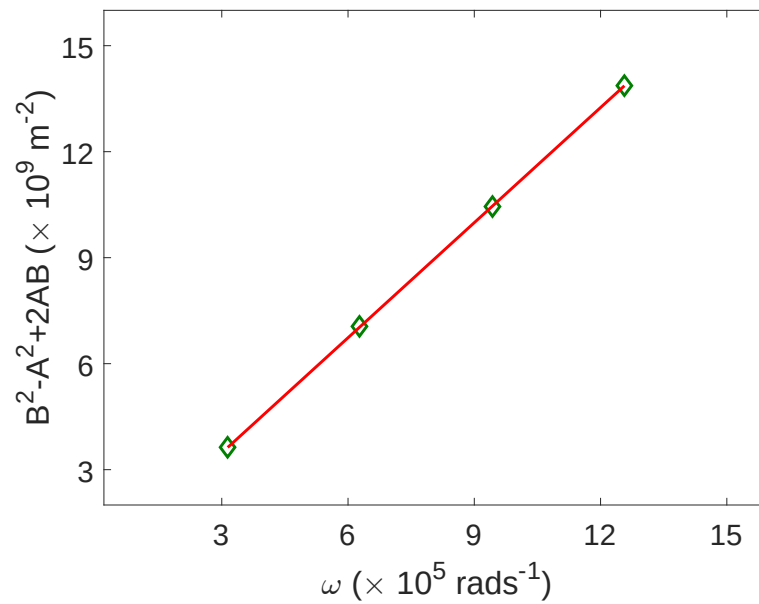


FIGURE 2.10 – Variation de la phase normalisée en fonction de la distance entre les deux faisceaux pour plusieurs fréquences.

Une régression linéaire permet de déterminer la pente p de la fonction f ainsi que la pente q de la fonction g . A partir des relations 2.76 et 2.77, on peut alors déterminer la diffusivité thermique α_1 et la conductivité thermique κ_1 de la couche d'or. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.3.


 FIGURE 2.11 – Variation du logarithme de l'amplitude normalisée multipliée par $\sqrt{r}$ en fonction de la distance entre les deux faisceaux.

$f(\text{kHz})$	$A(\times 10^5)$	$B(\times 10^4)$
50	-0,9099	-5,1090
100	-1,1246	-6,7366
150	-1,2793	-7,9881
200	-1,4054	-9,0471

 TABLE 2.2 – Valeurs des pentes A et B obtenues pour chaque fréquence de modulation.

 FIGURE 2.12 – Variation de la fonction f en fonction de ω .

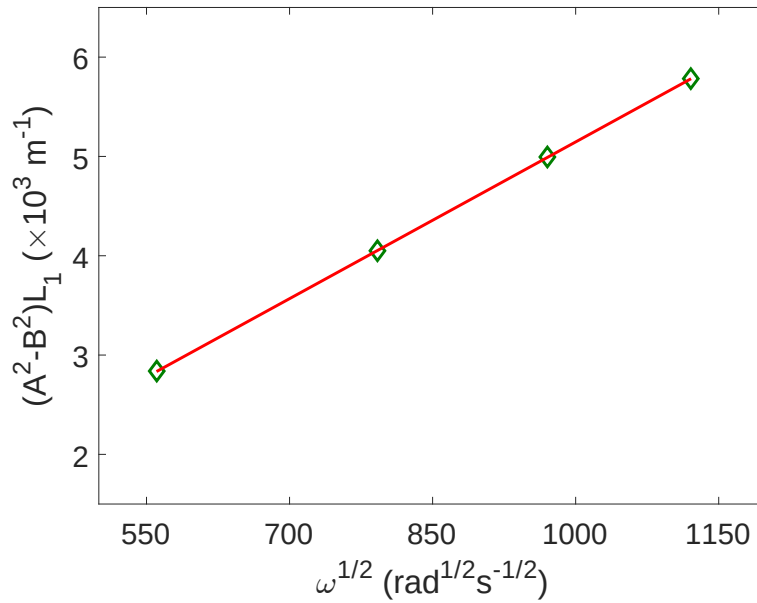


FIGURE 2.13 – Variation de la fonction g en fonction de $\sqrt{\omega}$.

p	q	$\alpha_1(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$\kappa_1(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$
$1,0859 \times 10^4$	5,2602	$9,2087 \times 10^{-5}$	206,4993

TABLE 2.3 – Valeurs des pentes p et q ainsi que celles de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique de la couche d'or.

La conductivité thermique κ_1 et la diffusivité thermique α_1 ainsi obtenues (tableau 2.3) sont en très bonne concordance avec les valeurs de départ présentées dans le tableau 2.1 et utilisées pour la génération du signal de thermoréfectance.

Dans cette section, nous avons montré que le modèle thermique de l'équation 2.50 ainsi que l'expression du signal de thermoréfectance 2.69 sont valides et peuvent donc être utilisés dans les procédures d'ajustement numérique.

2.4.7 Modèle tridimensionnel tenant compte de la résistance thermique d'interface

Dans la section 2.4, le modèle thermique a été développé en considérant une continuité de la température à l'interface entre la couche mince et le substrat (Eq. 2.16), c'est à dire que nous avons négligé la résistance thermique à cette interface. Dans ce qui suit, nous allons développer un modèle thermique tridimensionnel qui tient compte de la résistance thermique d'interface R_{th} . Dans ce cas, l'équation 2.16

doit être remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{R_{th}} [T_1(z = L_1) - T_2(z = L_1)] = -\kappa_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} \quad (2.78)$$

L'application des conditions aux limites dans ce cas aboutit au système d'équations suivants :

$$A_1 + B_1 = B_0 \quad (2.79)$$

$$A_1(1 - R_{th}\kappa_1\sigma_1) \exp(-\sigma_1 L_1) + B_1(1 + R_{th}\kappa_1\sigma_1) \exp(\sigma_1 L_1) = A_2 \quad (2.80)$$

$$-\kappa_0\sigma_0 B_0 + \frac{F_0}{2} = \kappa_1\sigma_1 A_1 - \kappa_1\sigma_1 B_1 \quad (2.81)$$

$$\kappa_1\sigma_1 A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) - \kappa_1\sigma_1 B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = \kappa_2\sigma_2 A_2 \quad (2.82)$$

La résolution de ce système permet de calculer les coefficients A_1 et B_1 qui interviennent dans l'expression de la température T_1 de la couche mince :

$$A_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1\sigma_1(1 + b_{01})} \left[\frac{1}{1 - n\gamma_{01} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \quad (2.83)$$

$$B_1 = -\frac{F_0}{2\kappa_1\sigma_1(1 + b_{01})} \left[\frac{n \exp(-2\sigma_1 L_1)}{1 - n\gamma_{01} \exp(-2\sigma_1 L_1)} \right] \quad (2.84)$$

où n est définie par le rapport :

$$n = \frac{1 - b_{12} - R_{th}\kappa_1\sigma_1}{1 + b_{12} + R_{th}\kappa_1\sigma_1} \quad (2.85)$$

La démarche développée dans la section 2.4 pour calculer le signal de thermoréfectance (en absence de résistance thermique) est reprise ici pour calculer le signal de thermoréfectance $S(r, \omega, z = 0)$ en présence de la résistance thermique :

$$S(r, \omega, z = 0) = \int_0^\infty \frac{F_0 R_e^2}{2\kappa_1 s_1 (1 + B_{01})} \left[\frac{1 - N \exp(-2s_1 L_1)}{1 - N \Gamma_{01} \exp(-2s_1 L_1)} \right] \times \exp\left(-\frac{\lambda^2 R_e^2}{2}\right) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda. \quad (2.86)$$

avec

$$N = \frac{1 - B_{12} - R_{th}\kappa_1 s_1}{1 + B_{12} + R_{th}\kappa_1 s_1}. \quad (2.87)$$

Généralement, la résistance thermique à l'interface entre une couche mince d'or et un substrat de verre est négligée [130, 131]. Cependant, on trouve quelques études

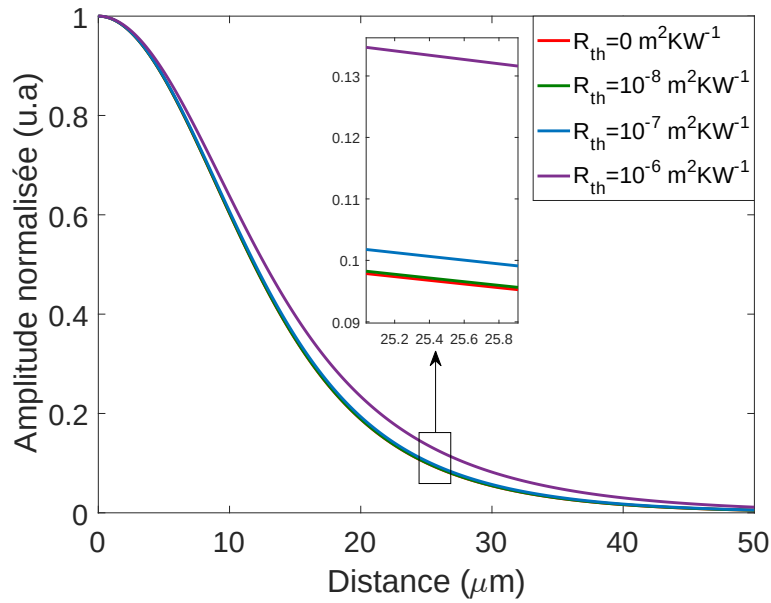


FIGURE 2.14 – Variation de l'amplitude normalisée à 100 kHz pour différentes valeurs de la résistance thermique d'interface.

qui ont déterminé une valeur de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$ pour cette résistance d'interface [132, 133]. En utilisant l'expression 2.86 du signal de thermoréfectance et les paramètres du tableau 2.1, l'effet de la résistance thermique sur l'amplitude et la phase du signal est représenté respectivement sur les figures 2.14 et 2.15.

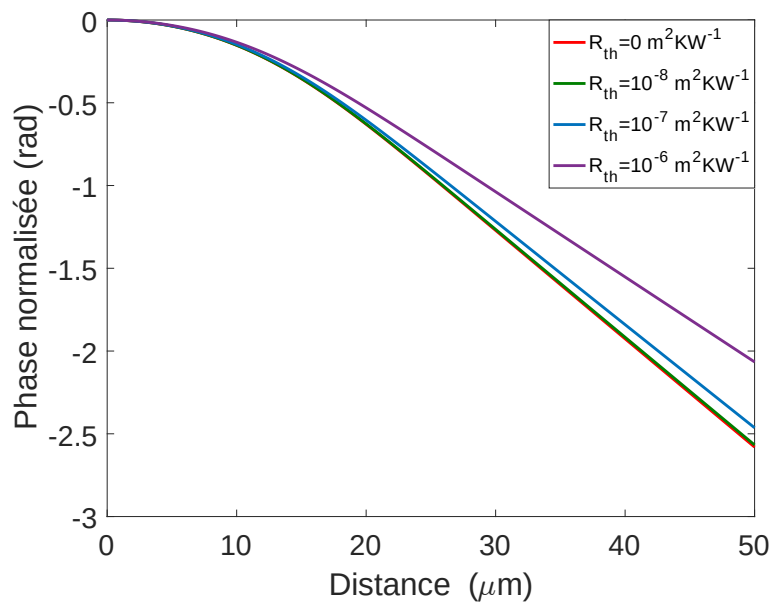


FIGURE 2.15 – Variation de la phase normalisée à 100 kHz pour différentes valeurs de la résistance thermique d'interface.

À partir de ces courbes théoriques, on remarque que l'effet de la résistance thermique devient sensible lorsque $R_{th} > 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$. D'autre part, en augmentant la valeur de cette résistance thermique, on remarque que l'amplitude et surtout la

phase du signal de thermoréfectance sont sensiblement affectées. Dans ces cas, l'expression 2.69 du signal de thermoréfectance ne peut être utilisée, il est nécessaire d'utiliser l'équation 2.86.

Ainsi, le modèle tridimensionnel tenant compte de la résistance thermique d'interface que nous avons développé est un outil polyvalent très utile qui permettra la détermination des paramètres thermiques d'une couche mince ainsi que la résistance thermique d'interface entre cette couche et le substrat.

2.5 Configuration à trois couches : modélisation thermique dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat et recouverte d'un film transducteur

L'étude d'une couche mince par thermoréfectance nécessite que celle-ci absorbe le rayonnement du faisceau pompe et qu'elle réfléchisse le faisceau sonde. Les matériaux étudiés ne présentent généralement pas ces propriétés. Pour pallier cela, l'échantillon est recouvert d'un film qui absorbe le faisceau pompe et réfléchit le faisceau sonde, ce film est appelé « film transducteur ». Dans cette section, nous allons développer un modèle unidimensionnel et un modèle tridimensionnel qui rendent compte de la distribution de température dans les trois couches (substrat-couche mince étudiée- film transducteur). Nous présenterons un modèle sans les résistances thermiques et un autre qui tient compte des résistances thermiques.

2.5.1 Distribution de la température : cas unidimensionnel

La figure 2.16 montre la configuration du système étudié qui consiste en une couche mince (milieu 2) recouverte d'un film mince transducteur (milieu 1) et intercalée entre 2 milieux thermiquement semi-infinis : l'air (milieu 0) et un substrat (milieu 3). Dans le cas d'une excitation périodique et d'un transfert thermique unidimensionnel le long de l'axe z , l'équation de la chaleur dans un milieu i , en l'absence de source interne de chaleur, se réduit à l'équation suivante :

$$\frac{d^2 T_i}{dz^2} - \sigma_i^2 T_i = 0 \quad (2.88)$$

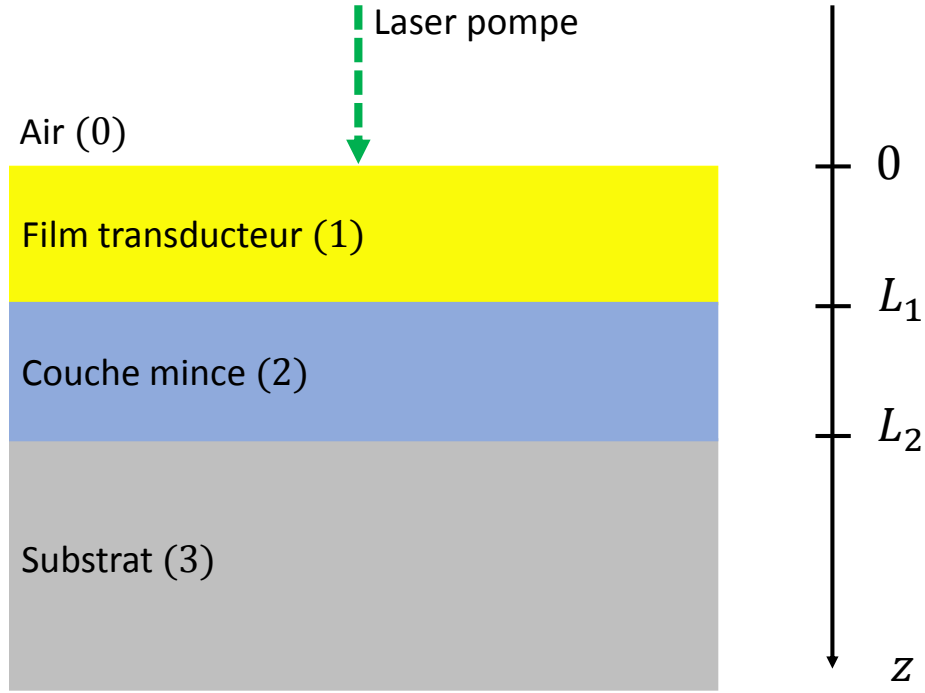


FIGURE 2.16 – Configuration à trois couches de l'échantillon étudié par thermoréfectance.

La solution générale de cette équation différentielle est :

$$T_i(z, \omega) = A_i \exp(-\sigma_i z) + B_i \exp(\sigma_i z) \quad (2.89)$$

Cette expression permet d'écrire la solution pour chacune des couches ($i = 0, 1, 2$ et 3) du système étudié (fig.2.16) :

$$T_0(z, \omega) = A_0 \exp(-\sigma_0 z) + B_0 \exp(\sigma_0 z), \quad z \leq 0 \quad (2.90)$$

$$T_1(z, \omega) = A_1 \exp(-\sigma_1 z) + B_1 \exp(\sigma_1 z), \quad 0 \leq z \leq L_1 \quad (2.91)$$

$$T_2(z, \omega) = A_2 \exp[-\sigma_2(z - L_1)] + B_2 \exp[\sigma_2(z - L_1)], \quad L_1 \leq z \leq L_2 \quad (2.92)$$

$$T_3(z, \omega) = A_3 \exp[-\sigma_2(z - L_2)] + B_3 \exp[\sigma_2(z - L_2)], \quad z \geq L_2 \quad (2.93)$$

Les coefficients $A_0, A_1, A_2, A_3, B_0, B_1, B_2$ et B_3 sont déterminés à partir des conditions aux limites.

La continuité de la température entre les différentes couches permet d'écrire :

$$T_0(z \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.94)$$

$$T_0(z = 0) = T_1(z = 0) \quad (2.95)$$

$$T_1(z = L_1) = T_2(z = L_1) \quad (2.96)$$

$$T_2(z = L_2) = T_3(z = L_2) \quad (2.97)$$

$$T_3(z \rightarrow +\infty) = 0 \quad (2.98)$$

Si nous considérons que les flux thermiques dans cet échantillon sont régis uniquement par la loi de Fourier, les conditions de continuité de ces flux aux interfaces sont :

$$-\kappa_0 \left(\frac{\partial T_0}{\partial z} \right)_{z=0} + \frac{F_0}{2} = -\kappa_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (2.99)$$

$$-\kappa_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right)_{z=L_1} = -\kappa_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial z} \right)_{z=L_1} \quad (2.100)$$

$$-\kappa_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial z} \right)_{z=L_2} = -\kappa_3 \left(\frac{\partial T_3}{\partial z} \right)_{z=L_2} \quad (2.101)$$

avec F_0 la densité du flux lumineux du faisceau pompe qui illumine la couche 1 (film transducteur).

L'application de ces conditions aux limites en tenant compte des équations 2.90 à 2.93 permet d'obtenir le système d'équations suivant :

$$T_0 = B_0 \exp(\sigma_0 z), \quad A_0 = 0 \quad (2.102)$$

$$A_1 + B_1 = B_0 \quad (2.103)$$

$$T_3 = A_3 \exp[-\sigma_3(z - L_2)], \quad B_3 = 0 \quad (2.104)$$

$$A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) + B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = A_2 + B_2 \quad (2.105)$$

$$A_2 \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)] + B_2 \exp[\sigma_2(L_2 - L_1)] = A_3 \quad (2.106)$$

$$-\kappa_0 \sigma_0 B_0 + \frac{F_0}{2} = \kappa_1 \sigma_1 A_1 - \kappa_1 \sigma_1 B_1 \quad (2.107)$$

$$\kappa_1 \sigma_1 A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) - \kappa_1 \sigma_1 B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = \kappa_2 \sigma_2 A_2 - \kappa_2 \sigma_2 B_2 \quad (2.108)$$

$$\kappa_2 \sigma_2 A_2 \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)] - \kappa_2 \sigma_2 B_2 \exp[\sigma_2(L_2 - L_1)] = \kappa_3 \sigma_3 A_3 \quad (2.109)$$

La résolution de ce système de six équations à six inconnues se réduit à :

$$\begin{aligned} B_2 &= \left(\frac{\kappa_2 \sigma_2 - \kappa_3 \sigma_3}{\kappa_2 \sigma_2 + \kappa_3 \sigma_3} \right) \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)] A_2 \\ &= \gamma_{23} \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)] A_2 \end{aligned} \quad (2.110)$$

et au système de trois équations à trois inconnues suivant :

$$A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) + B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = \{1 + \gamma_{23} \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)]\} A_2 \quad (2.111)$$

$$\kappa_1 \sigma_1 A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) - \kappa_1 \sigma_1 B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = \kappa_2 \sigma_2 \{1 - \gamma_{23} \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)]\} A_2. \quad (2.112)$$

$$(\kappa_0 \sigma_0 + \kappa_1 \sigma_1) A_1 + (\kappa_0 \sigma_0 - \kappa_1 \sigma_1) B_1 = \frac{F_0}{2} \iff A_1 + \gamma_{01} B_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \quad (2.113)$$

La résolution de ce système nous permet de déterminer les coefficients A_1 et B_1 qui interviennent dans l'expression de la température de surface T_1 :

$$A_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left\{ \frac{[1 + \gamma_{12} \gamma_{23} \exp(-2E)] \exp(2\sigma_1 L_1)}{\gamma_{01} \gamma_{12} + \gamma_{01} \gamma_{23} \exp(-2E) + [1 + \gamma_{12} \gamma_{23} \exp(-2E)] \exp(2\sigma_1 L_1)} \right\} \quad (2.114)$$

$$B_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \left\{ \frac{\gamma_{12} + \gamma_{23} \exp(-2E)}{\gamma_{01} \gamma_{12} + \gamma_{01} \gamma_{23} \exp(-2E) + [1 + \gamma_{12} \gamma_{23} \exp(-2E)] \exp(2\sigma_1 L_1)} \right\} \quad (2.115)$$

avec $E = \sigma_2(L_2 - L_1)$. En introduisant ces termes dans l'équation 2.91, nous obtenons finalement l'expression de la distribution de température dans le film transducteur :

$$\begin{aligned} T_1(z, \omega) &= \frac{F_0}{2\kappa_1 \sigma_1 (1 + b_{01})} \\ &\times \left\{ \frac{\gamma_{12} + \gamma_{23} \exp(-2E) + [1 + \gamma_{12} \gamma_{23} \exp(-2E)] \exp[2\sigma_1(L_1 - z)]}{\gamma_{01} \gamma_{12} + \gamma_{01} \gamma_{23} \exp(-2E) + [1 + \gamma_{12} \gamma_{23} \exp(-2E)] \exp(2\sigma_1 L_1)} \right\} \exp(\sigma_1 z) \end{aligned} \quad (2.116)$$

Dans le cas des couches minces d'épaisseur submicrométrique, étudiées au cours de ce travail, L_2 est de l'ordre de 10^{-7} m. Le film transducteur d'or utilisé au cours de nos mesures par thermoréfectance est opaque à la lumière incidente et son épaisseur est de l'ordre de 100 nm.

Dans le cas où la modulation est effectuée dans le domaine des basses fréquences et où le film transducteur est d'or ($\alpha_1 \cong 10^{-5} \text{ m s}^{-2}$), nous avons :

- $\sigma_1 L_1 = (1 + j) L_1 \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_1}} \rightarrow 0$ et donc le terme $\exp(-2\sigma_1 L_1) \rightarrow 1$.
- $\sigma_2(L_2 - L_1) \rightarrow 0$, même dans le cas d'une diffusivité de la couche mince de l'ordre de 10^{-8} m s^{-2} .

— $b_{01} \rightarrow 0$ et $\gamma_{01} \rightarrow -1$.

Cela nous permet de simplifier l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1 + \gamma_{12} + \gamma_{23} + \gamma_{12}\gamma_{23}}{1 - \gamma_{12} - \gamma_{23} + \gamma_{12}\gamma_{23}} &= \frac{(1 + \gamma_{12})(1 + \gamma_{23})}{(1 - \gamma_{12})(1 - \gamma_{23})} \\ &= b_{12}b_{23} \\ &= b_{13} \end{aligned} \quad (2.117)$$

et par suite, de simplifier l'expression 2.116 qui devient :

$$T_1(0, \omega) = \frac{F_0}{2\kappa_3\sigma_3} \quad (2.118)$$

Nous observons dans ces conditions que la température de surface ne dépend que des propriétés thermiques du substrat. Aux basses fréquences, on ne peut donc mesurer les paramètres thermiques de la couche mince. Nous pourrions le faire seulement à des fréquences où la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de l'épaisseur de la couche mince étudiée. Cependant, ces fréquences sont au delà des limites de fonctionnement de nos appareils de mesure.

Dans la section suivante, nous allons montrer qu'il est possible d'évaluer les paramètres thermiques de la couche mince en étudiant le transfert thermique transversal à l'aide d'un modèle tridimensionnel.

2.5.2 Distribution de la température : cas tridimensionnel

Considérons un échantillon illuminé à l'aide d'un faisceau laser pompe (distribution gaussienne de l'intensité) de rayon très faible (quelques micromètres) focalisé sur le film transducteur.

Pour un matériau isotrope à symétrie circulaire et de diamètre infini tel que décrit par la figure 2.17, le champ de température dans les trois dimensions de l'espace $T_{(3D)}$ peut être obtenu en résolvant l'équation de la chaleur suivante :

$$\nabla^2 T_i(r, \omega, z) - \sigma_i^2 T_i(r, \omega, z) = 0. \quad (2.119)$$

Les conditions aux limites de Dirichlet de ce système sont :

$$T_0(r, \omega, z \rightarrow -\infty) = 0 \quad (2.120)$$

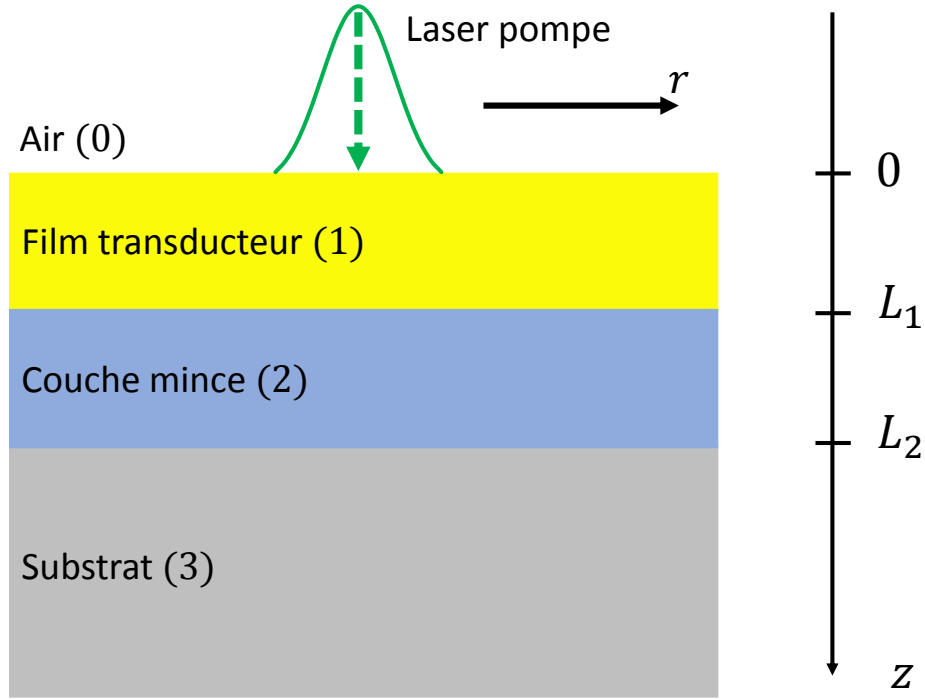


FIGURE 2.17 – Géométrie à trois couches utilisée pour la modélisation tridimensionnelle.

$$T_0(r, \omega, 0) = T_1(r, \omega, 0) \quad (2.121)$$

$$T_1(r, \omega, L_1) = T_2(r, \omega, L_1) \quad (2.122)$$

$$T_2(r, \omega, L_2) = T_3(r, \omega, L_2) \quad (2.123)$$

$$T_3(r, \omega, z \rightarrow +\infty) = 0 \quad (2.124)$$

Lorsqu'un faisceau gaussien de rayon R_p (à $1/e^2$ de l'intensité maximale) est absorbé à la surface du film transducteur en $z = 0$, les conditions de continuité des flux thermiques sont :

$$-\kappa_0 \left[\frac{\partial T_0(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} + \frac{F_0}{2} \exp \left(-\frac{2r^2}{R_p^2} \right) = -\kappa_1 \left[\frac{\partial T_1(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (2.125)$$

$$-\kappa_1 \left[\frac{\partial T_1(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=L_1} = -\kappa_2 \left[\frac{\partial T_2(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=L_1} \quad (2.126)$$

$$-\kappa_2 \left[\frac{\partial T_2(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=L_2} = -\kappa_3 \left[\frac{\partial T_3(r, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=L_2} \quad (2.127)$$

où F_0 représente la densité de flux thermique générée par la source lumineuse au centre du spot lumineux ($r = 0$ et $z = 0$).

La transformée de Hankel des deux membres de l'équation différentielle 2.119 nous permet d'écrire :

$$-\lambda^2 T_i(\lambda, \omega, z) + \frac{d^2 T_i(\lambda, \omega, z)}{dz^2} - \sigma_i^2 T_i(\lambda, \omega, z) = 0 \quad (2.128)$$

qui correspond à l'équation de diffusion unidimensionnelle de la température $T_i(\lambda, \omega, z)$ dans la direction z :

$$\frac{d^2 T_i(\lambda, \omega, z)}{dz^2} - s_i^2 T_i(\lambda, \omega, z) = 0 \quad (2.129)$$

où $s_i^2 = \lambda^2 + \sigma_i^2$ est le nombre d'onde complexe associé à la fréquence spatiale λ .

Les conditions aux limites dans l'espace de Hankel sont les mêmes que celles définies dans l'espace réel sauf pour la relation 2.125 qui devient :

$$-\kappa_0 \left[\frac{\partial T_0(\lambda, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} + \frac{F_0 R_p^2}{2} \exp \left(-\frac{\lambda^2 R_p^2}{2} \right) = -\kappa_1 \left[\frac{\partial T_1(\lambda, \omega, z)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (2.130)$$

L'équation différentielle 2.129 est analogue à celle développée dans le cas du transfert de chaleur unidimensionnel (Eq.2.88). Les solutions de ces deux équations différentielles sont analogues. Nous pouvons donc, en tenant compte de la condition aux limites modifiée (Eq.2.130), déduire la solution de l'équation 2.129 à partir de celle de l'équation 2.88 (donnée par l'expression 2.116) :

$$T_1(\lambda, \omega, z) = \frac{F_0 R_p^2}{2\kappa_1 s_1 (1 + B_{01})} \times \exp \left(s_1 z - \frac{\lambda^2 R_p^2}{2} \right) \times \left\{ \frac{\Gamma_{12} + \Gamma_{23} \exp(-2E_1) + [1 + \Gamma_{12} \Gamma_{23} \exp(-2E_1)] \exp[2s_1(L_1 - z)]}{\Gamma_{01} \Gamma_{12} + \Gamma_{01} \Gamma_{23} \exp(-2E_1) + [1 + \Gamma_{12} \Gamma_{23} \exp(-2E_1)] \exp(2s_1 L_1)} \right\} \quad (2.131)$$

avec $E_1 = s_2(L_2 - L_1)$.

En utilisant ensuite la transformation inverse de Hankel, nous obtenons la distribution de la température dans l'espace réel :

$$T_{13D}(r, \omega, z) = \int_0^\infty T_{13D}(\lambda, \omega, z) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda \quad (2.132)$$

La notion du rayon effectif présentée dans la section précédente permet de déterminer l'expression du signal de thermoréfectance :

$$S(r, \omega) = \int_0^\infty \frac{F_0 R_e^2}{2\kappa_1 s_1 (1 + B_{01})} \times \left\{ \frac{\Gamma_{12} + \Gamma_{23} \exp(-2E_1) + [1 + \Gamma_{12} \Gamma_{23} \exp(-2E_1)] \exp(2s_1 L_1)}{\Gamma_{01} \Gamma_{12} + \Gamma_{01} \Gamma_{23} \exp(-2E_1) + [1 + \Gamma_{12} \Gamma_{23} \exp(-2E_1)] \exp(2s_1 L_1)} \right\} \times \exp\left(-\frac{\lambda^2 R_e^2}{2}\right) J_0(\lambda_0 r) \lambda d\lambda \quad (2.133)$$

Nous avons, dans cette section, développé un modèle tridimensionnel du signal de thermoréfectance qui permettra de déterminer les paramètres thermiques d'une couche mince à des fréquences de modulations accessibles (quelques centaines de kHz). Le modèle ci-dessus ne tient pas compte des résistances thermiques aux interfaces. Nous développons dans la section suivante un modèle où les résistances thermiques sont prises en considération.

2.5.3 Modèle tridimensionnel tenant compte de la résistance thermique d'interface

Considérons une configuration à trois couches avec une résistance thermique $R_{1_{th}}$ à l'interface film transducteur/couche mince et une résistance thermique $R_{2_{th}}$ à l'interface couche mince/substrat. Dans ce cas, les conditions aux limites (2.96 et 2.97) sont remplacées par les conditions suivantes, qui tiennent compte des résistances thermiques d'interfaces :

$$\frac{1}{R_{1_{th}}} [T_1(z = L_1) - T_2(z = L_1)] = -\kappa_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} \quad (2.134)$$

$$\frac{1}{R_{2_{th}}} [T_2(z = L_2) - T_3(z = L_2)] = -\kappa_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \quad (2.135)$$

La résolution de l'équation de la chaleur dans les différentes couches, en tenant compte de ces nouvelles conditions aux limites, aboutit au système d'équations suivant :

$$A_1 + B_1 = B_0 \quad (2.136)$$

$$A_1(1 - R_{1_{th}} \kappa_1 \sigma_1) \exp(-\sigma_1 L_1) + B_1(1 + R_{1_{th}} \kappa_1 \sigma_1) \exp(\sigma_1 L_1) = A_2 + B_2 \quad (2.137)$$

$$A_2(1 - R_{2_{th}} \kappa_2 \sigma_2) \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)] + B_2(1 + R_{2_{th}} \kappa_2 \sigma_2) \exp[\sigma_2(L_2 - L_1)] = A_3 \quad (2.138)$$

$$-\kappa_0\sigma_0 B_0 + \frac{F_0}{2} = \kappa_1\sigma_1 A_1 - \kappa_1\sigma_1 B_1 \quad (2.139)$$

$$\kappa_1\sigma_1 A_1 \exp(-\sigma_1 L_1) - \kappa_1\sigma_1 B_1 \exp(\sigma_1 L_1) = \kappa_2\sigma_2 A_2 - \kappa_2\sigma_2 B_2 \quad (2.140)$$

$$\kappa_2\sigma_2 A_2 \exp[-\sigma_2(L_2 - L_1)] - \kappa_2\sigma_2 B_2 \exp[\sigma_2(L_2 - L_1)] = \kappa_3\sigma_3 A_3 \quad (2.141)$$

La résolution de ce système donne les coefficients A_1 et B_1 qui interviennent dans l'expression de la température T_1 :

$$A_1 = \frac{F_0}{2\kappa_1\sigma_1(1+b_{01})} \left[\frac{1 + p_{12}q_{23} \exp(-2E)}{1 - \gamma_{01}q_{12} \exp(-2D) + p_{12}q_{23} \exp(-2E) - \gamma_{01}q_{23}u_{12} \exp[-2(D+E)]} \right] \quad (2.142)$$

$$B_1 = -\frac{F_0}{2\kappa_1\sigma_1(1+b_{01})} \left[\frac{q_{12} \exp(-2D) + u_{12}q_{23} \exp[-2(D+E)]}{1 - \gamma_{01}q_{12} \exp(-2D) + p_{12}q_{23} \exp(-2E) - \gamma_{01}q_{23}u_{12} \exp[-2(D+E)]} \right] \quad (2.143)$$

où $p_{12}, q_{ij}, u_{12}, D$ et E sont définis par :

$$p_{12} = \frac{1 - b_{12} - R_{1_{th}}\kappa_1\sigma_1}{1 + b_{12} + R_{1_{th}}\kappa_1\sigma_1} \quad (2.144)$$

$$q_{ij} = \frac{1 - b_{ij} - R_{i_{th}}\kappa_i\sigma_i}{1 + b_{ij} + R_{i_{th}}\kappa_i\sigma_i} \quad (2.145)$$

$$u_{12} = \frac{1 + b_{12} - R_{1_{th}}\kappa_1\sigma_1}{1 + b_{12} + R_{1_{th}}\kappa_1\sigma_1} \quad (2.146)$$

$$D = \sigma_1 L_1 \quad (2.147)$$

$$E = \sigma_2(L_2 - L_1) \quad (2.148)$$

L'obtention de A_1 et B_1 nécessite un calcul très compliqué. À titre de validation des expressions obtenues, nous avons vérifié que si on posait $R_{1_{th}} = R_{2_{th}} = 0$ dans les expressions 2.142 et 2.143, on obtiendrait les mêmes expressions que celles que nous avons obtenues en ne tenant pas compte des résistances thermiques (2.114 et 2.115).

La démarche utilisée pour l'obtention de l'expression 2.69 du signal de thermoréfectance en l'absence des résistances thermiques est utilisée pour obtenir l'expression de ce signal lorsque l'on tient compte des résistances thermiques :

$$\begin{aligned}
 S(r, \omega, z = 0) = & \int_0^\infty \frac{F_0 R_e^2}{2\kappa_1 s_1 (1 + B_{01})} \\
 & \left[\frac{1 + P_{12} Q_{23} \exp(-2E_1) - Q_{12} \exp(-2D_1) - U_{12} Q_{23} \exp[-2(D_1 + E_1)]}{1 - \Gamma_{01} Q_{12} \exp(-2D_1) + P_{12} Q_{23} \exp(-2E_1) - \Gamma_{01} Q_{23} U_{12} \exp[-2(D_1 + E_1)]} \right] \\
 & \times \exp\left(-\frac{\lambda^2 R_e^2}{2}\right) J_0(\lambda r) \lambda d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{2.149}$$

où les expressions de P_{12} , Q_{ij} , U_{12} , D_1 et E_1 sont obtenues à partir de celles de p_{12} , q_{ij} , u_{12} , D et E mais en remplaçant b_{ij} par B_{ij} et σ_i par le nombre d'onde complexe s_i défini par $s_i^2 = \sigma_i^2 + \lambda^2$.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur des couches minces de différentes natures en utilisant des configurations à deux couches ou à trois couches. Les modèles tridimensionnels développés dans ce chapitre, en tenant compte ou non des résistances thermiques, seront utilisés pour déterminer les propriétés thermiques des couches minces.

Chapitre 3

Caractérisation thermique de couches minces

3.1 Mise en place d'un dispositif de thermoréfectance à balayage de faisceau

Dans le chapitre précédent, il a été vu que la mesure des propriétés thermiques d'échantillons d'épaisseur nanométrique n'était pas possible par les dispositifs classiques de mesure. Nous avons vu aussi que la thermoréfectance pompe-sonde permettait la détermination des propriétés thermiques de ces couches nanométriques. Le banc expérimental que nous avons mis en place au laboratoire fonctionne sans ligne à retard, dans le domaine fréquentiel, en utilisant le balayage de faisceau, technique connue sous le nom anglais de « Frequency-Domain ThermoReflectance with Offset » (FDTR-O). Ce choix a été fait en raison du moindre coût de ce type de montage et en raison de la qualité du signal obtenu. Ce montage, qui n'existait pas au laboratoire, a été complètement conçu et mis au point durant cette thèse. Cela a nécessité un travail important pour le choix des composants, de la géométrie mise en place, de la longueur d'onde des faisceaux pompe et sonde et des fréquences de modulation. Une procédure de traitement du signal a été mise en place de manière à obtenir le meilleur rapport signal sur bruit.

3.1.1 Principe de la FDTR-O

Le principe de mesure est illustré sur la figure 3.1. Il est basé sur la mesure et l'analyse de la variation de la température de surface en fonction de la distance x_0 entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. Le faisceau pompe étant modulé à une fréquence f (quelques centaines de kHz), le signal de thermoréfectance recueilli à

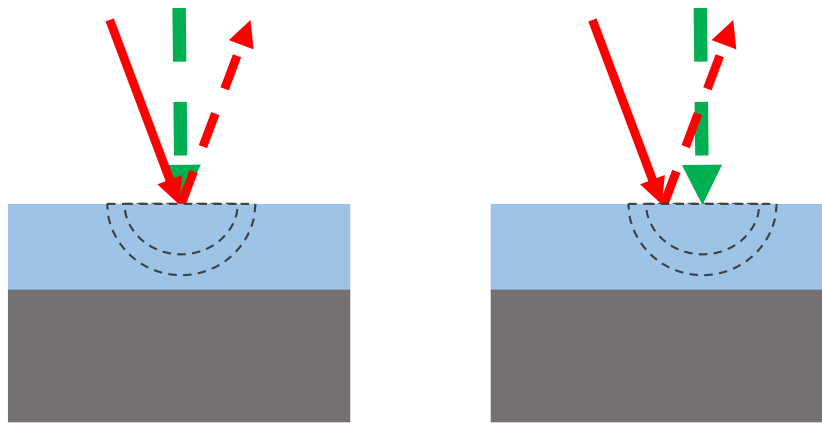


FIGURE 3.1 – Principe de mesure par FDTR avec balayage du faisceau pompe.

travers la photodiode est à la même fréquence ; il est analysé à l'aide d'une détection synchrone qui atténue les bruits incorporés au signal.

Cette mesure conduit à deux types de courbes enregistrées simultanément : l'une correspond à l'amplitude du signal en fonction de x_0 et l'autre à la phase du signal en fonction de x_0 . L'amplitude du signal représente l'amplitude de modulation de la température en un point se trouvant à une distance x_0 du centre du faisceau pompe, tandis que la phase du signal rend compte du décalage temporel des oscillations de la température par rapport à l'excitation [134].

3.1.2 Dispositif expérimental

La photographie 3.2 montre une vue du montage expérimental mis en place afin de mesurer les propriétés thermiques des différents échantillons. Le dispositif expérimental est constitué d'un système optique de positionnement et de focalisation des faisceaux pompe et sonde, d'un dispositif de mesure de l'intensité du faisceau sonde réfléchi ainsi que des instruments électroniques pour détecter le signal et piloter l'expérience. L'échantillon est chauffé à l'aide d'un faisceau pompe (532 nm) modulé en interne et qui est focalisé sur l'échantillon à l'aide du microscope afin d'assurer une très haute résolution optique. L'échauffement modulé engendre une « onde thermique » dont l'amplitude décroît lorsque l'on s'éloigne du centre de l'échauffement. Le faisceau sonde est issu d'une diode laser (660 nm) non modulée et qui est focalisée au même endroit que le faisceau pompe au début de la caractérisation. Suite à la réflexion, le faisceau sonde est renvoyé vers une photodiode en passant par

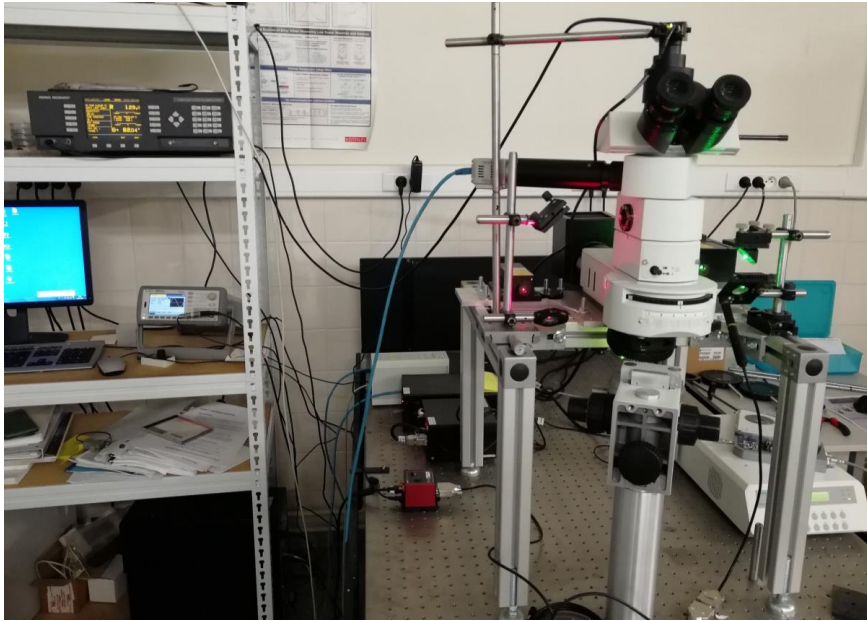


FIGURE 3.2 – Banc de mesure des propriétés thermiques avec la technique FDTR-O.

un cube séparateur où un filtre interférentiel empêche toute réflexion du faisceau pompe d'atteindre la photodiode. Le signal de thermoréflectance est représenté en fonction de la distance entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. Cela est réalisé en déplaçant le faisceau pompe par rapport au faisceau sonde et en enregistrant l'amplitude et la phase du signal grâce à la détection synchrone. Le déplacement du faisceau pompe est assuré à l'aide d'un miroir, rendu mobile grâce à un moteur. Un ordinateur contrôle, à l'aide de programmes LabVIEW que nous avons développés, l'ensemble des instruments composant le banc de mesure.

Ce banc de mesure se compose de six éléments principaux (fig. 3.3) :

- Un faisceau laser pompe couplé à un modulateur acousto-optique.
- Une diode laser sonde.
- Un microscope qui sert à focaliser les deux faisceaux sur l'échantillon.
- Un moteur qui déplace le faisceau pompe et assure le décalage spatial entre la pompe et la sonde.
- Une photodiode qui collecte le faisceau sonde réfléchi.
- Une détection synchrone qui extrait le signal modulé recueilli par la photodiode.

Ces différents éléments seront décrits en détail dans la section suivante.

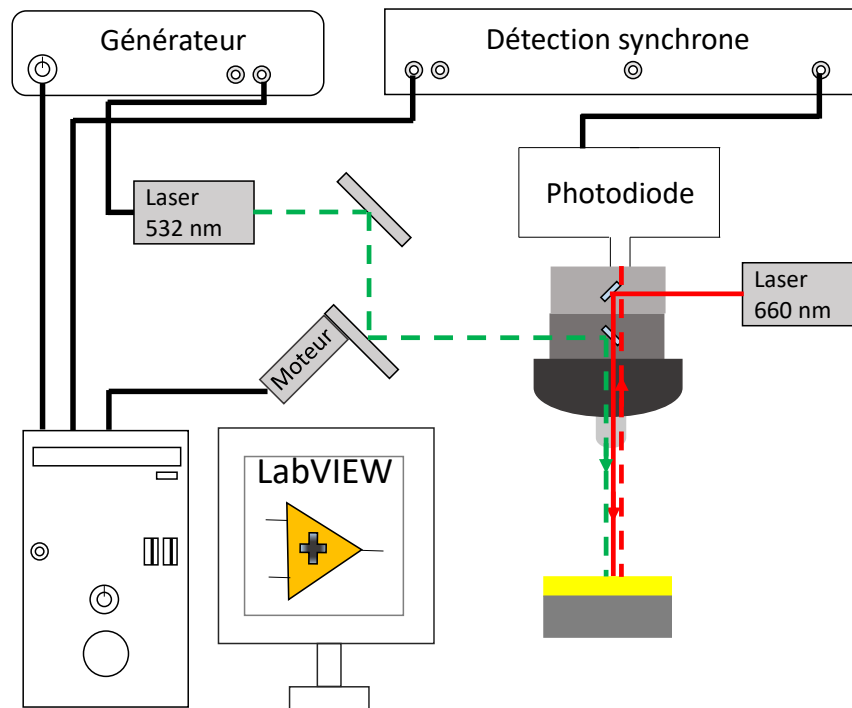


FIGURE 3.3 – Dispositif expérimental.

3.1.3 Description du matériel

3.1.3.1 Laser pompe modulé

Le faisceau pompe est modulé soit mécaniquement, soit par un modulateur acousto-optique interne ou externe. Les modulateurs mécaniques sont peu coûteux et simples à mettre en place, ils permettent d'atteindre des fréquences de modulation de plusieurs dizaines de kilohertz, mais ils sont peu stables et génèrent du bruit. En revanche, les systèmes acousto-optiques sont plus stables et permettent d'atteindre des fréquences de modulation allant jusqu'au mégahertz. En reliant le modulateur acousto-optique à un générateur de fonction (Agilent), il est possible de choisir la forme du signal de modulation, sa fréquence et son amplitude. Sachant que le bruit du laser est inversement proportionnel à la fréquence de modulation, il est idéal de moduler à haute fréquence pour s'affranchir au mieux du bruit. Cependant, il faut que les autres appareils du montage puissent fonctionner dans ces domaines de fréquence élevés. Dans notre montage, il s'agit d'un laser DPSS (diode pumped solid state, MSL-III-532-AOM) émettant un rayonnement vert à 532 nm. Sa puissance à la sortie de la cavité est de 100 mW et sa modulation interne peut se faire à une fréquence qui dépasse 1 MHz. Il est focalisé à l'aide de l'objectif du microscope en un faisceau de rayon approximativement égal à $5\text{ }\mu\text{m}$ au niveau de la surface, cela

induit une intensité de chauffage importante à la surface de l'échantillon. Ce laser, destiné à chauffer les échantillons étudiés, doit présenter deux caractéristiques indispensables :

- Une puissance suffisante pour échauffer l'échantillon et engendrer une onde thermique tout en prenant en compte les limites d'endommagement du matériel (les optiques, les détecteurs...) et des échantillons (changement d'état des matériaux constituant les couches).
- Une modulation suffisamment rapide pour permettre des mesures à haute fréquence.

Le laser que nous avons utilisé répond à ces deux critères. Son principal défaut réside dans sa longueur d'onde fixe et qui ne permet d'étudier que les matériaux absorbant dans le vert. Afin d'éviter cet écueil, cela nous amène à déposer sur nos échantillons un film transducteur en or, qui assure l'absorption du faisceau pompe quel que soit le matériau étudié. L'utilisation de ce film transducteur (opaque de manière homogène) assure une très bonne reproductibilité des mesures expérimentales.

3.1.3.2 Laser sonde et photodiode

La source de lumière utilisée pour générer le faisceau sonde est une diode laser (MRL-III-660R) émettant dans le rouge avec une longueur d'onde égale à 660 nm. Sa puissance à la sortie de la cavité est de 50 mW. Ce choix d'une diode laser tient à la simplicité d'utilisation de ce genre de sources dans le cadre de ce montage : compte tenu de la variation spectrale du facteur $\partial R/\partial T$, il est en effet préférable, plutôt qu'une source de lumière blanche, d'utiliser une source présentant une largeur de raie d'émission étroite. En effet, l'intégration du signal de thermoréfectance sur l'ensemble du spectre visible pourrait mener, en cas de changement de signe de $\partial R/\partial T$, à une moyenne nulle, alors même que le signal existe. Nous avons également besoin d'une bonne stabilité temporelle et d'une puissance suffisante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Si le choix de la diode laser est pertinent compte tenu de nos besoins, il pourrait également s'avérer une limite dans certains cas, puisqu'un matériau donné peut présenter, à la longueur d'onde considérée, un coefficient $\partial R/\partial T$ nul. Il faudrait alors utiliser une autre source de lumière : soit une autre diode laser, fonctionnant à une longueur d'onde différente, soit une source blanche munie de filtres adéquats. Nous n'avons pas eu ce souci dans notre montage car les mesures sont réalisées sur la couche d'or déposée sur les films minces

étudiés. La figure 3.4 montre que le film transducteur en or absorbe le faisceau laser vert et réfléchit le faisceau sonde rouge [135].

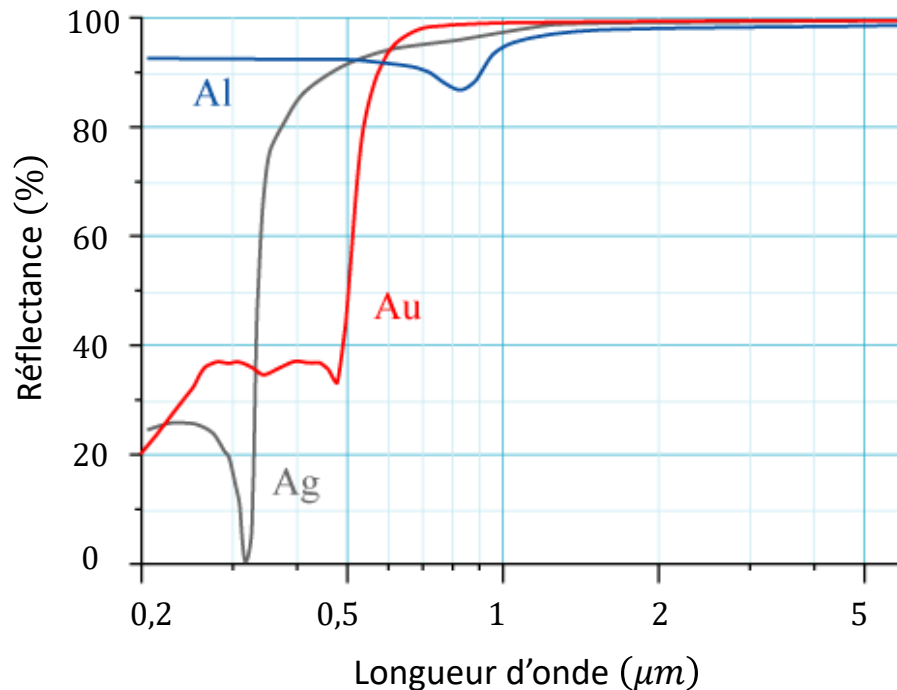


FIGURE 3.4 – Réflectance des métaux en fonction de la longueur d'onde [135].

Les photodiodes sont des composants essentiels des montages de type pompe-sonde. Il est nécessaire de bien comprendre leur fonctionnement afin de mettre en place les détecteurs les plus adaptés aux signaux observés. Plusieurs types de photodiodes sont couramment utilisés (les diodes à avalanche, les détecteurs ultra-rapides, des détecteurs à polarisation inversée) et ces détecteurs utilisés doivent généralement supporter la puissance du faisceau sonde (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliwatts). Dans notre cas, seul le faisceau sonde est détectée par la photodiode après deux passages par des cubes semi-réfléchissants. Pour collecter le signal sonde réfléchi, nous utilisons ici une photodiode sensible dans les longueurs d'onde visibles utilisées et fonctionnant à haute fréquence. C'est l'un des avantages de l'utilisation d'une photodiode sur celle d'une caméra CCD : le temps de réponse du composant est très court, suffisamment pour détecter des signaux modulés à haute fréquence. De même, et c'est là un point important, la dynamique d'une photodiode est de loin supérieure à celle des caméras, caractéristique capitale pour mesurer des

variations d'intensité lumineuse très faibles. De plus, le nombre de photons mesurables par unité de temps est bien supérieur, ce qui diminue l'importance relative du bruit de photons.

3.1.3.3 Le microscope

Afin d'accroître les effets générés par l'absorption du laser pompe et favoriser leur détection par le faisceau sonde, les faisceaux sont focalisés à l'aide d'un objectif de microscope. Cela permet d'augmenter les fluences des faisceaux lasers sur l'échantillon et surtout la résolution. Le microscope utilisé est un microscope métallographique standard, en réflexion. Son rôle est de focaliser les faisceaux incidents, pompe et sonde, sur une zone aussi réduite que possible, idéalement de l'ordre de la longueur d'onde des lasers utilisés : c'est à cette condition que l'on peut espérer s'approcher de la résolution théoriquement permise par la diffraction. Il sert également à la collecte du flux réfléchi. Après passage par un filtre interférentiel (NF533-17 - $\phi 25$ mm Notch Filter, CWL = 533 nm, FWHM = 17 nm) très étroit destiné à éliminer la réflexion du faisceau pompe, la lumière ainsi collectée est recueillie par la photodiode. Dans le cadre de cette expérience, des objectifs à grossissement $\times 10$ et $\times 20$ permettent d'obtenir des faisceaux pompe et sonde avec un rayon de quelques μm . Les objectifs utilisés présentent une faible ouverture numérique (0.25) ce qui limite la résolution du système. Afin d'améliorer la résolution, on pourra choisir des objectifs dotés d'une plus grande ouverture numérique.

3.1.3.4 La détection synchrone

La détection synchrone est un dispositif électronique très utilisé, en physique expérimentale, pour mesurer les caractéristiques (amplitude et phase) d'un signal électrique alternatif très faible, noyé dans un bruit de fond important. En modulant le faisceau pompe, l'excitation est modulée. La réponse que l'on cherche à détecter est donc également modulée. En indiquant à la détection synchrone la fréquence de modulation comme fréquence de référence, il est alors possible de ne récupérer que les signaux à cette fréquence. Pour ce faire, la détection synchrone s'appuie sur une différence essentielle entre le signal et le bruit : alors que le bruit est en général de type « blanc », c'est à dire uniformément réparti sur le spectre des fréquences, le signal, lui, se concentre sur une fréquence donnée, celle qui lui est imposée par l'utilisateur (fréquence de modulation du laser pompe). La détection synchrone se

présente donc essentiellement comme un filtre en fréquence. Concrètement, un dispositif électronique multiplie le signal reçu par l'appareil par un signal sinusoïdal de référence. Le produit de ces deux signaux sinusoïdaux a pour caractéristique de présenter une moyenne nulle sur un temps d'intégration multiple de la fréquence. Il ne reste plus alors qu'à utiliser un filtre passe-bas pour débarrasser le signal de son bruit; seul demeure alors le signal cherché, ainsi que la composante du bruit située à la même fréquence. Le rapport signal sur bruit final est donc lié à la largeur et à la qualité du filtre passe-bas utilisé, ainsi qu'au temps d'intégration retenu. On remarque qu'en utilisant un temps d'intégration suffisamment grand, il est possible de s'affranchir du bruit et d'extraire plus facilement le signal désiré. Le signal en sortie sera donc d'autant moins bruité que le temps d'intégration sera grand. Notre modèle est le SR 7280 fabriqué par « Signal Recovery », il permet de travailler sur une plage de fréquence allant de 0,5 Hz à 2 MHz avec une sensibilité en mode tension jusqu'à 2 nV. Dans le cadre de ce travail, les signaux analysés ont une fréquence de quelques centaines de kHz et des amplitudes de l'ordre de quelques dizaines de μV .

3.1.3.5 Moteur

Pour balayer la surface de l'échantillon avec le faisceau pompe, celui-ci est dévié en faisant pivoter un miroir grâce à un moteur. Les actionneurs motorisés « Thorlabs » série Z8 sont conçus pour être utilisés avec des dispositifs de positionnement optiques tels que des platines à miroir. Ils offrent une haute résolution, ce qui les rend parfaitement adaptés aux applications expérimentales précises. Le moteur incorporé peut atteindre une vitesse de $2,3 \text{ mm s}^{-1}$. Le moteur permet une course de 6 mm avec des pas d'au moins 29 nm. En pratique, ces déplacements permettent un balayage du faisceau pompe de quelques centaines de micromètres sur l'échantillon (voir fig.3.5). Le servo-contrôleur KDC101 pilote les actionneurs de la série Z8. Nous avons programmé ce contrôleur sous LabVIEW afin qu'il puisse communiquer avec les actionneurs motorisés d'une manière autonome. Dans notre banc de mesure, les variations d'angle permettent le déplacement du faisceau pompe par rapport au faisceau sonde fixe avec un pas réglable (le plus souvent $0,5 \mu\text{m}$) et sur un intervalle allant jusqu'à $50 \mu\text{m}$.

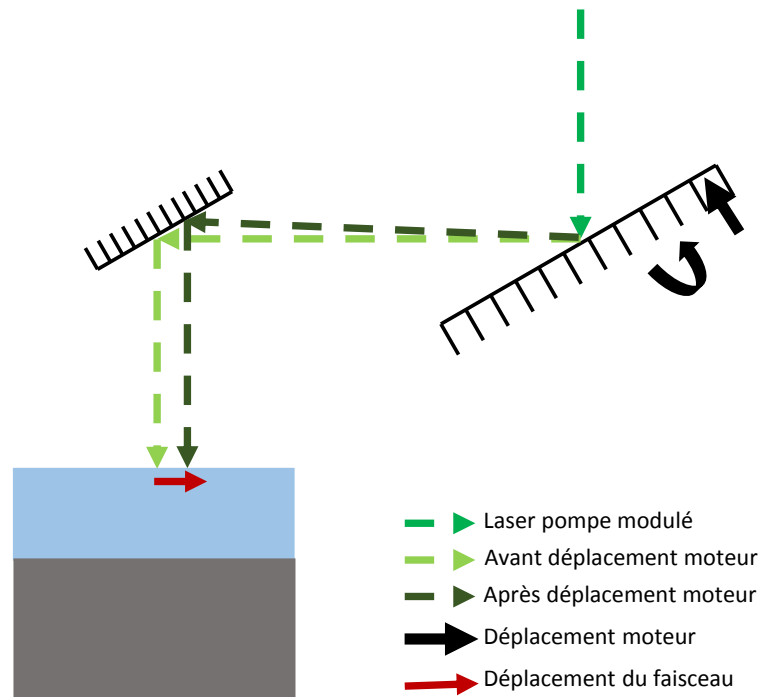


FIGURE 3.5 – Déplacement du faisceau pompe sur la surface de l'échantillon suite à un déplacement du moteur.

3.2 Configuration à deux couches : étude d'une couche mince d'or

Dans cette section, une validation expérimentale du banc de mesure à l'aide d'une couche mince d'or déposée sur un substrat semi-infini de silice a été réalisée. Nous avons mesuré les paramètres thermiques de l'or en négligeant dans un premier temps la résistance thermique d'interface. Pour ce faire, nous avons utilisé un ajustement numérique basé sur le modèle tridimensionnel correspondant développé dans la section 2.4. Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus avec ceux que l'on obtient en utilisant la méthode d'approximation asymptotique. La même étude a été aussi réalisée en tenant compte de la résistance thermique d'interface.

3.2.1 Caractéristiques de l'échantillon

L'échantillon utilisé dans cette partie est un miroir constitué d'une couche mince d'or déposée sur de la silice fondue. Les caractéristiques de ce miroir (fig. 3.6), commercialisé par la société « Thorlabs » sous la référence *PF05 – 03 – M01*, sont :



FIGURE 3.6 – Échantillon d'or sur substrat silice.

- Une épaisseur du dépôt d'or de 150 nm afin que celui-ci soit opaque à la lumière incidente. Cette valeur a été fournie par les ingénieurs du support technique de « Thorlabs ».
- Un substrat semi-infini de silice fondue ayant une densité de 2203 kg m^{-3} et une chaleur spécifique de $736 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- Les variations de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde sont représentées sur la figure 3.7. Il est bien clair que la surface de l'or absorbe le faisceau pompe (532 nm) et réfléchit le faisceau sonde (660 nm).

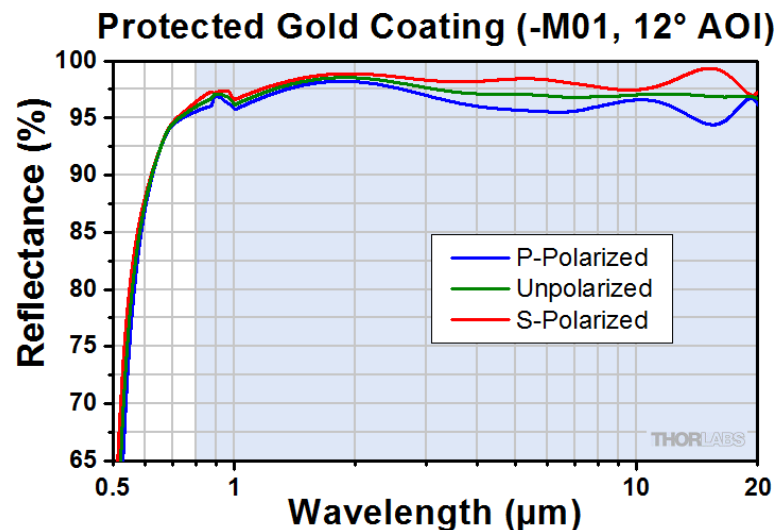


FIGURE 3.7 – Variation de la réflectivité de l'or en fonction de la longueur d'onde.

3.2.2 Mesure des paramètres thermiques

3.2.2.1 Amplitude et phase du signal de thermoréfectance

Des mesures en thermoréfectance ont été effectuées sur l'échantillon à plusieurs fréquences de modulation allant de 1 kHz à 300 kHz. Dans le domaine des faibles fréquences, le rapport signal sur bruit est très faible. Cela rend les mesures très difficiles. Nous avons été amenés à travailler à des fréquences de l'ordre de la centaine de kHz avec un rapport signal sur bruit amélioré. La limite de la détection synchrone et la puissance de chauffage du faisceau pompe limitent la fréquence de modulation du laser pompe. Ces mesures ont été réalisées sur la surface homogène et isotrope de la couche mince d'or. Celle-ci est illuminée par un faisceau laser pompe ayant une distribution d'intensité gaussienne. Le rayon de ce faisceau (à $1/e^2$ de l'intensité maximale) est mesuré à l'aide d'une caméra CCD (fig. 3.8). Nous avons trouvé un

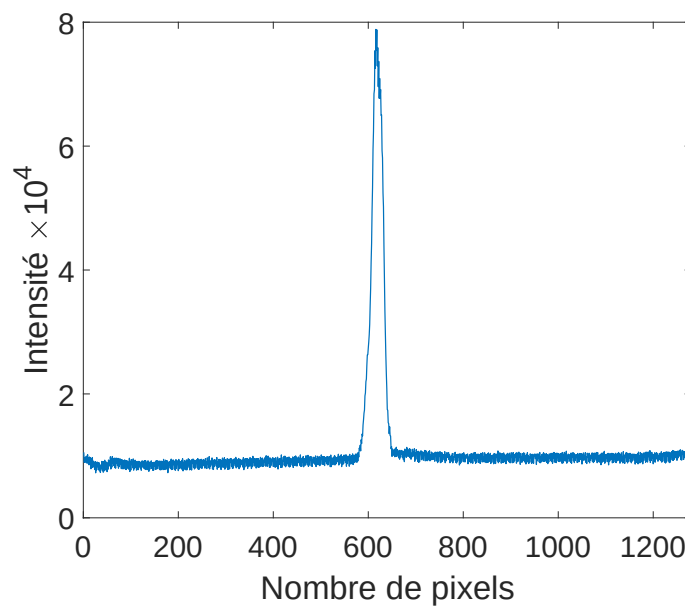


FIGURE 3.8 – Détermination du rayon du faisceau pompe : la conversion du nombre de pixels en micromètres a été effectuée grâce à une règle micrométrique.

rayon d'une valeur $R_1 = 3,4 \mu\text{m}$. Le faisceau pompe est modulé en interne à une fréquence f et il est relié à un générateur de fonction qui nous permet de choisir la forme du signal de modulation, la fréquence de modulation et l'amplitude. Quant au faisceau sonde, il a une distribution d'intensité gaussienne de rayon $R_2 = 2,4 \mu\text{m}$ (à $1/e^2$ de l'intensité maximale).

À température ambiante et pour une fréquence de modulation donnée, l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance ont été enregistrées pour différentes

distances entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. Chaque expérience est répétée plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des données expérimentales obtenues. Par ailleurs, des mesures à deux endroits différents sur l'échantillon nous ont permis de vérifier l'homogénéité et l'isotropie de la surface de l'échantillon.

La technique de thermoréfectance à balayage a été utilisée pour déterminer les paramètres thermiques du film absorbant déposé sur un substrat dont les paramètres thermiques sont bien connus. Les mesures expérimentales ont été effectuées en balayant le faisceau pompe sur la surface de l'échantillon et en recueillant la variation de l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance à l'aide d'un détecteur synchrone. Notons que le temps d'intégration choisi est suffisamment grand pour s'affranchir du bruit et extraire facilement le signal souhaité. Une moyenne d'un grand nombre de mesures (plusieurs centaines) est réalisée pour chaque position du faisceau pompe et cela afin de réduire les erreurs induites par le bruit. En revanche, cela rend la durée de l'expérimentation plus longue (plusieurs heures).

Les figures 3.9 et 3.10 montrent l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance pour quatre fréquences de modulation : 80, 150, 250 et 300 kHz. Le signal est normalisé par rapport au point d'intensité maximal, celui-ci correspond à la position pour laquelle les deux faisceaux pompe et sonde sont alignés (lorsque la distance entre les deux est nulle). Les expressions de l'amplitude normalisée A_n et de la phase normalisée φ_n sont alors :

$$A_n(r, \omega) = \frac{A(r, \omega)}{A(0, \omega)} \quad (3.1)$$

$$\varphi_n(r, \omega) = \varphi(r, \omega) - \varphi(0, \omega) \quad (3.2)$$

On remarque, à partir de la variation de l'amplitude normalisée, que la largeur de la gaussienne est d'autant plus grande que la fréquence de modulation est faible. Cette observation est cohérente avec la relation $\mu = \sqrt{2\alpha/\omega}$. On observe aussi qu'au-delà de 18 μm l'amplitude normalisée tend vers une valeur nulle. Cela explique pourquoi la phase normalisée devient bruitée et aléatoire.

Nous avons analysé le signal expérimental de thermoréfectance obtenu en utilisant les différents modèles que nous avons développés dans le deuxième chapitre. À titre de comparaison, nous avons aussi utilisé la méthode d'approximation asymptotique développée par Fretigny et al. et que nous avons présentée dans le deuxième chapitre.

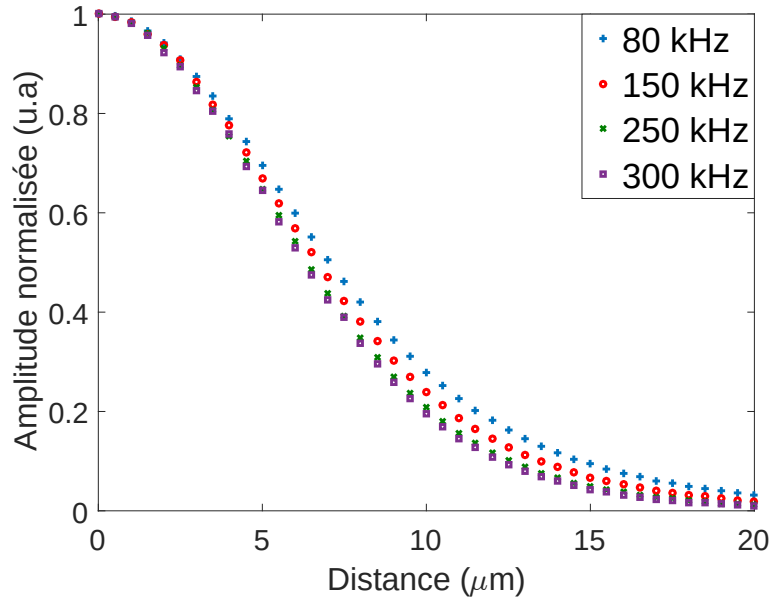


FIGURE 3.9 – Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation.

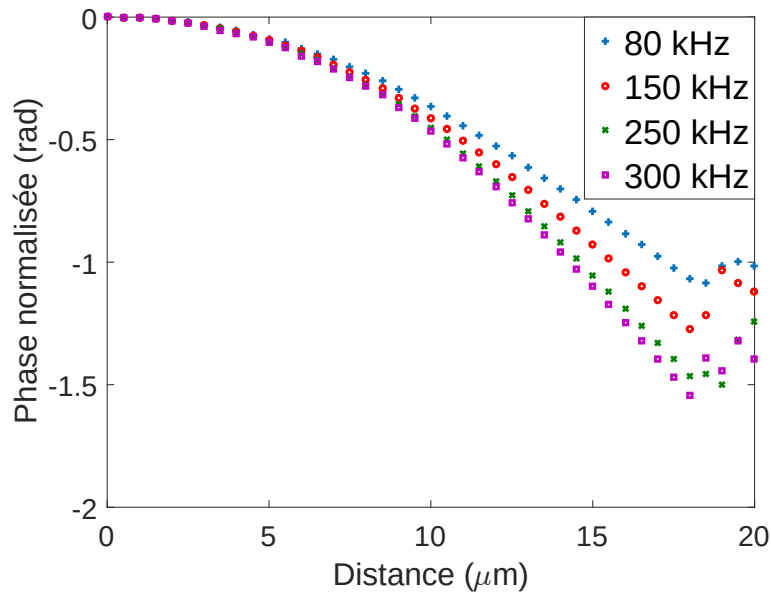


FIGURE 3.10 – Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation.

3.2.2.2 Ajustement des données expérimentales sans tenir compte de la résistance thermique d'interface

La procédure d'ajustement numérique des données expérimentales que nous utilisons ici est basée sur le modèle thermique de l'équation 2.69 qui décrit la propagation tridimensionnelle de la chaleur en l'absence de résistance thermique. Les paramètres libres à ajuster dans ce cas sont la diffusivité thermique α_1 de la couche mince et sa conductivité thermique κ_1 . Les paramètres que nous n'avons pas ajustés et qui

nous sont connus sont : la fréquence de modulation f , le rayon effectif R_e et l'épaisseur de la couche mince L_1 . Une étude de la sensibilité des paramètres ajustés est donnée dans le but de montrer que le modèle développé est sensible à une variation des paramètres thermiques.

Il est important d'indiquer ici que la détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique permet, si la masse volumique ρ du matériau est connue, de déterminer la capacité thermique massique c_p du matériau à l'aide de la relation :

$$c_p = \frac{\kappa}{\rho\alpha} \quad (3.3)$$

Ainsi, la technique de thermoréfectance développée dans ce travail, permet la détermination simultanée de trois paramètres thermiques (κ , α et c_p). La relation 3.3 a été utilisée pour déterminer la capacité thermique massique des différents matériaux que nous avons étudiés dans ce travail.

Les figures 3.11 et 3.12 représentent les évolutions de l'amplitude normalisée et de la phase normalisée pour les deux fréquences de modulation 80 et 300 kHz. On se limite aux deux fréquences extrêmes pour la clarté des figures. Le meilleur ajustement numérique de ces courbes est aussi présenté. Les paramètres thermiques

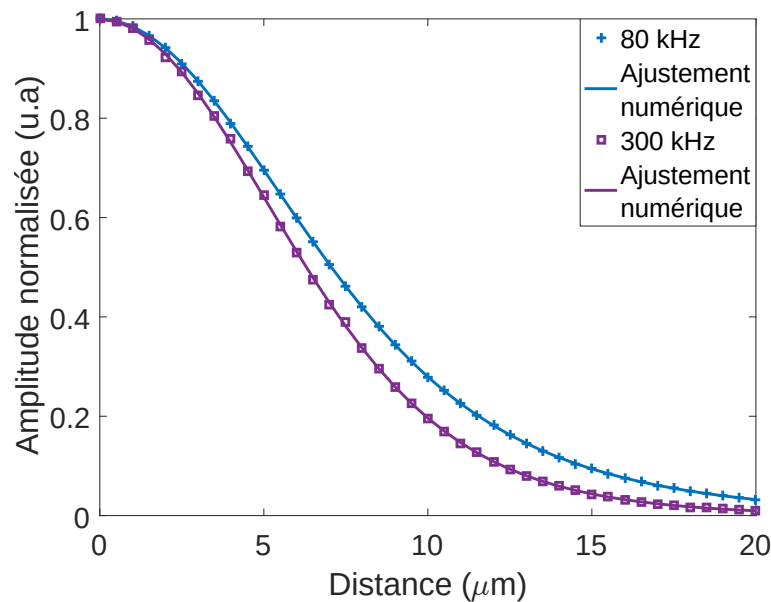


FIGURE 3.11 – Ajustement numérique de l'amplitude normalisée.

de la couche mince d'or obtenus suite à ces ajustements numériques sont donnés dans le tableau 3.1.

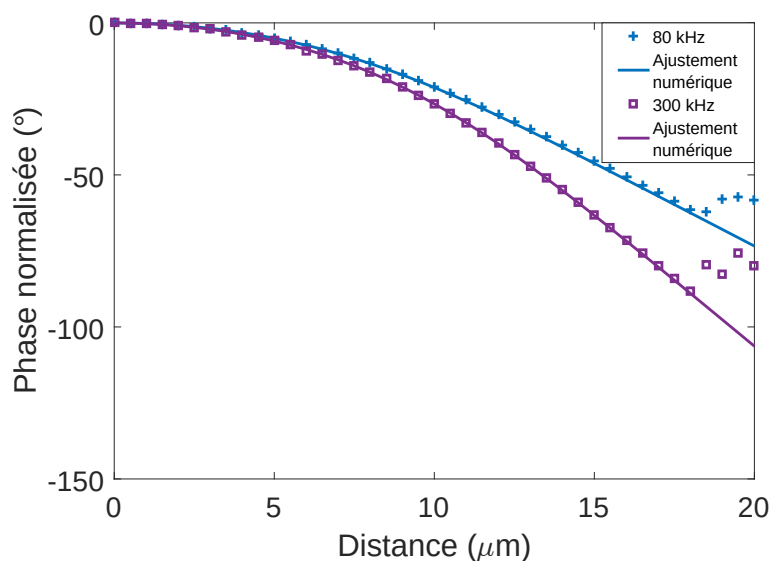


FIGURE 3.12 – Ajustement numérique de la phase normalisée.

$f(\text{kHz})$	$\kappa_1(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\alpha_1(10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$
80	159,72	6,42
150	159,96	6,34
250	159,86	6,46
300	159,84	6,16

TABLE 3.1 – Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince d'or à partir d'un ajustement numérique.

Ce tableau montre que les valeurs ajustées sont très proches pour les quatre fréquences de modulation avec une différence maximale de 0,15 % pour la conductivité thermique et de 4,2 % pour la diffusivité thermique de la couche d'or. En variant l'épaisseur de la couche mince de $\pm 2\%$, les résultats du programme de fit montrent que la diffusivité thermique estimée dans le tableau 3.1 garde la même valeur alors que la conductivité thermique estimée varie de presque $\pm 2\%$. On peut en déduire alors que les résultats obtenus par le programme d'ajustement sont toujours donnés à une erreur près ($< 5\%$).

La figure 3.13 montre l'analyse d'erreur à l'aide de la méthode des moindres carrés et celle appelée « most squares error analysis » au voisinage de la solution concernant la diffusivité thermique. Dans le cas de la méthode des moindres carrés classique, l'incertitude est calculée en faisant varier chaque paramètre de l'ajustement numérique autour de sa valeur ajustée tout en gardant les autres paramètres fixes. Tandis que dans le cas de la « most squares error analysis », chaque valeur

choisie du paramètre sélectionné (α), autour de sa valeur réelle, est optimisée en variant tous les autres paramètres jusqu'à la minimisation de la valeur du χ^2 . Les deux analyses montrent un unique et identique minimum. Cela signifie que la solution est unique pour les données expérimentales analysées. Cependant, si l'analyse avait montré une ligne droite horizontale, cela aurait signifié l'existence d'une dégénérescence [136]. Cette étape de validation et de vérification de la procédure d'ajustement numérique a été effectuée pour tous les résultats montrés dans ce travail de thèse.

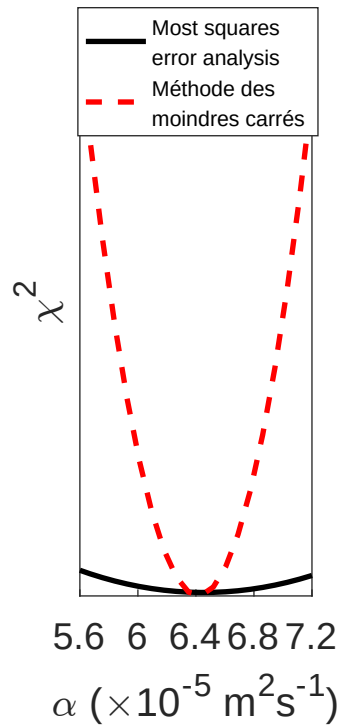


FIGURE 3.13 – Analyse d'erreur par la méthode des moindres carrés et par la méthode des « most squares error analysis » .

Une étude de la sensibilité du signal de thermoréfectance (amplitude et phase) aux paramètres thermiques de l'échantillon a été réalisée au voisinage des valeurs de α_1 et κ_1 obtenues à l'issue de l'ajustement numérique. La figure 3.14 montre que l'amplitude normalisée est sensible aux variations de la conductivité thermique κ_1 surtout dans l'intervalle [5; 15 μm]. Quant à la phase normalisée (fig. 3.15), on observe qu'elle est de plus en plus sensible lorsqu'on s'éloigne du point d'intensité maximale. Expérimentalement cependant, il faut veiller à ne pas s'éloigner trop de la source de chaleur car le rapport signal sur bruit décroît.

En examinant les figures 3.16 et 3.17, on remarque que l'amplitude normalisée est moins sensible aux variations de la diffusivité thermique qu'à celles de la conductivité thermique. En revanche, la phase normalisée est plus sensible à ces variations

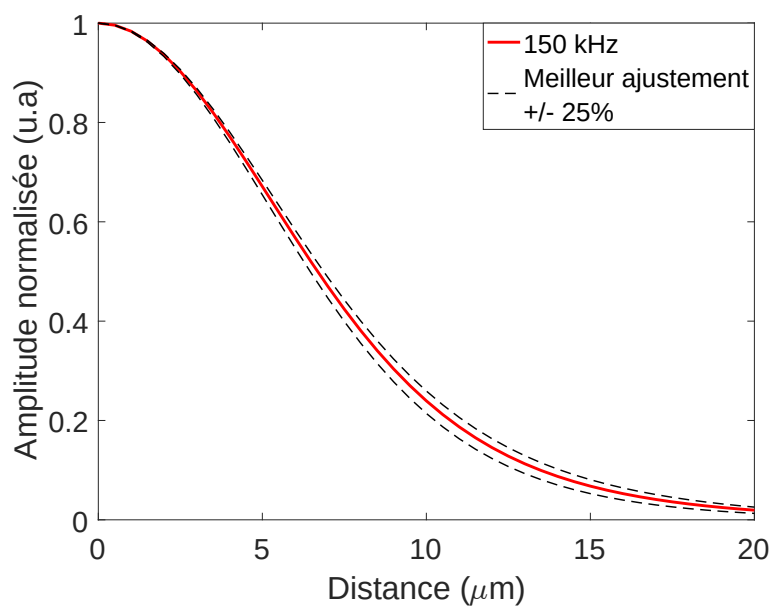


FIGURE 3.14 – Sensibilité de l'amplitude normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la conductivité thermique à 150 kHz.

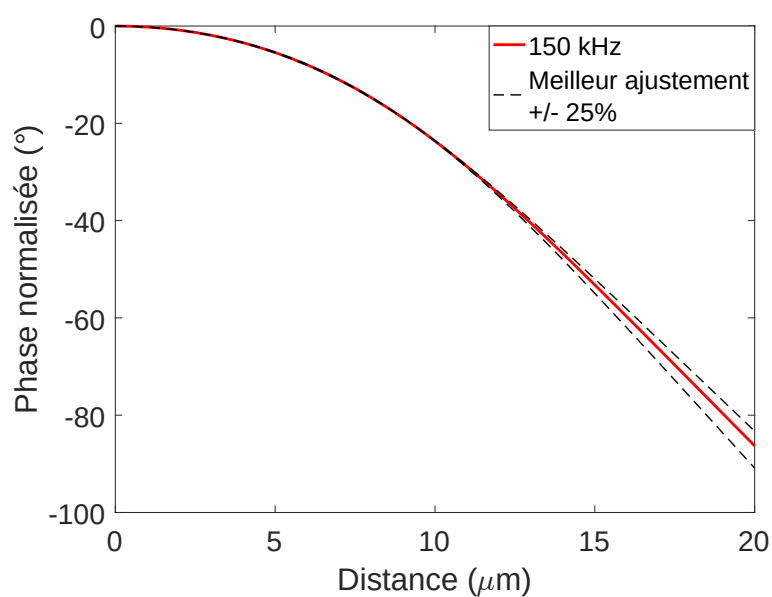


FIGURE 3.15 – Sensibilité de la phase normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la conductivité thermique à 150 kHz.

de la diffusivité thermique. On en déduit alors à partir de ces graphes que le modèle thermique développé est sensible aux paramètres d'intérêt et que l'extraction des paramètres thermiques sera plus précise en ajustant simultanément l'amplitude et la phase du signal de thermoréflexance.

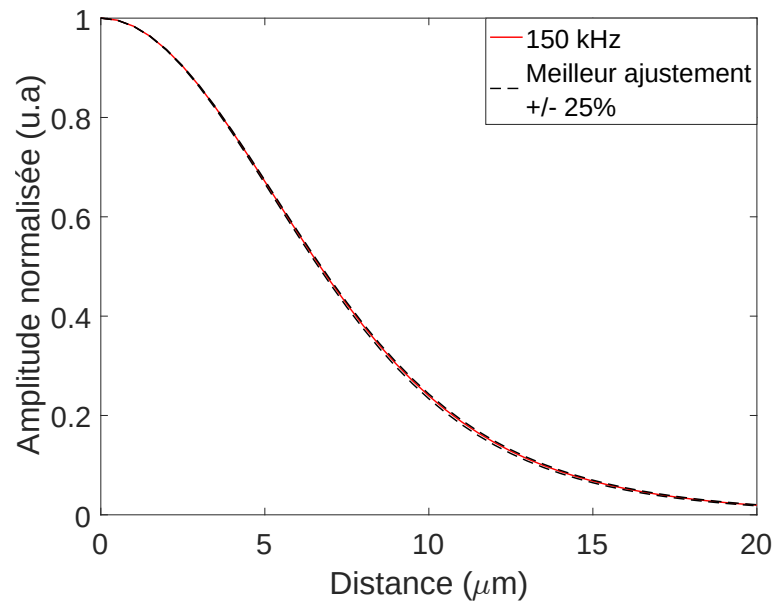


FIGURE 3.16 – Sensibilité de l’amplitude normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la diffusivité thermique à 150 kHz.

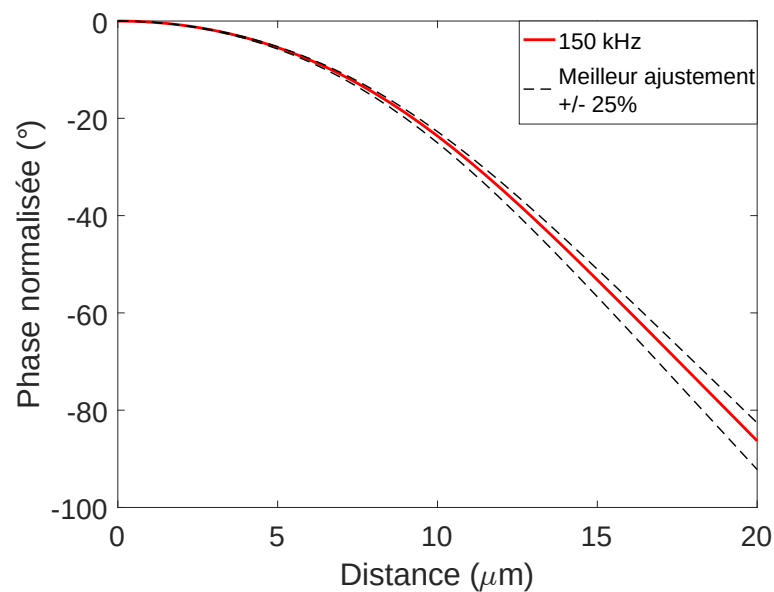


FIGURE 3.17 – Sensibilité de la phase normalisée à une variation de $\pm 25\%$ de la diffusivité thermique à 150 kHz.

3.2.2.3 Analyse basée sur l’approximation asymptotique

La procédure de détermination des paramètres thermiques basée sur la méthode d’approximation asymptotique peut être appliquée ici car les conditions d’application de cette procédure sont remplies :

- L’échantillon que nous avons étudié est formé d’une couche mince d’or déposée sur un substrat semi-infini de silice.

- Le rapport entre la conductivité thermique du substrat et celle de la couche mince d'or vérifie la condition $\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \ll 1$ puisque $\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \simeq 0.005$.

On rappelle que cette méthode nécessite de déterminer dans un premier temps les coefficients directeurs A_i et B_i obtenus respectivement par ajustement du logarithme de l'amplitude normalisée multiplié par $\sqrt{r}$ (fig. 3.18) et par ajustement de la phase normalisée (fig. 3.19).

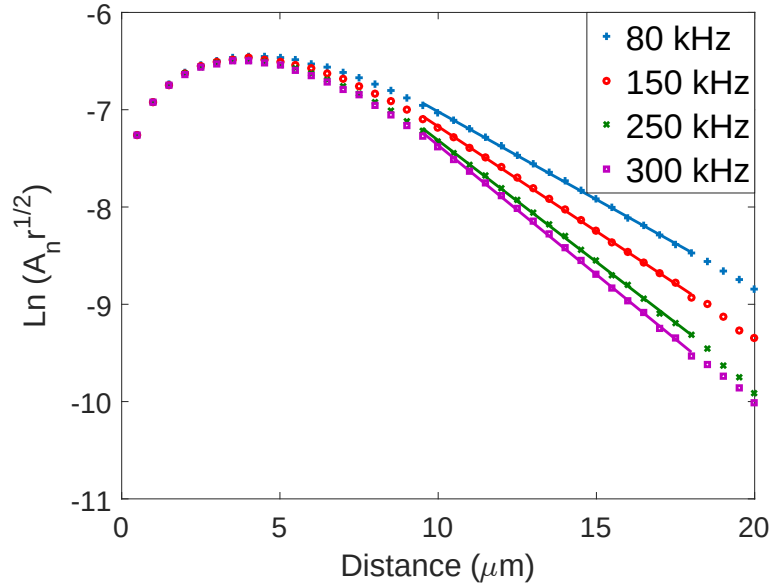


FIGURE 3.18 – Variation de $\ln(A_n \sqrt{r})$ en fonction de la distance entre les deux faisceaux.

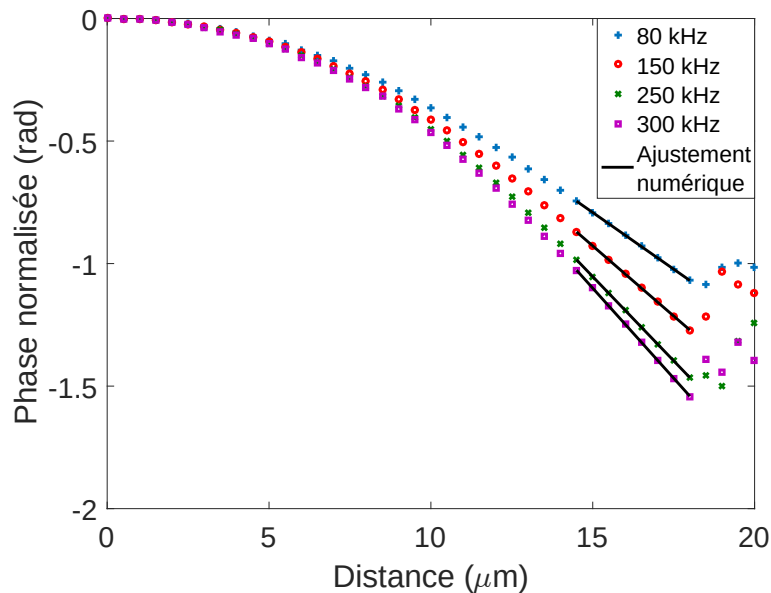


FIGURE 3.19 – Ajustement linéaire de la phase normalisée.

Les valeurs des coefficients A_i et B_i pour chaque fréquence f_i sont données dans le tableau 3.2. Ces couples de valeurs (A_i, B_i) nous permettent de tracer les courbes

$f(\text{kHz})$	$A(\times 10^5 \text{m}^{-1})$	$B(\times 10^4 \text{m}^{-1})$
80	-1,806	-9,248
150	-2,155	-11,441
250	-2,499	-13,739
300	-2,657	-14,693

TABLE 3.2 – Valeurs des pentes A_i et B_i obtenues pour chaque fréquence de modulation f_i .

des deux fonctions f et g (voir sous section 2.4.5) en fonction de ω et $\sqrt{\omega}$ respectivement (voir fig. 3.20 et fig. 3.21).

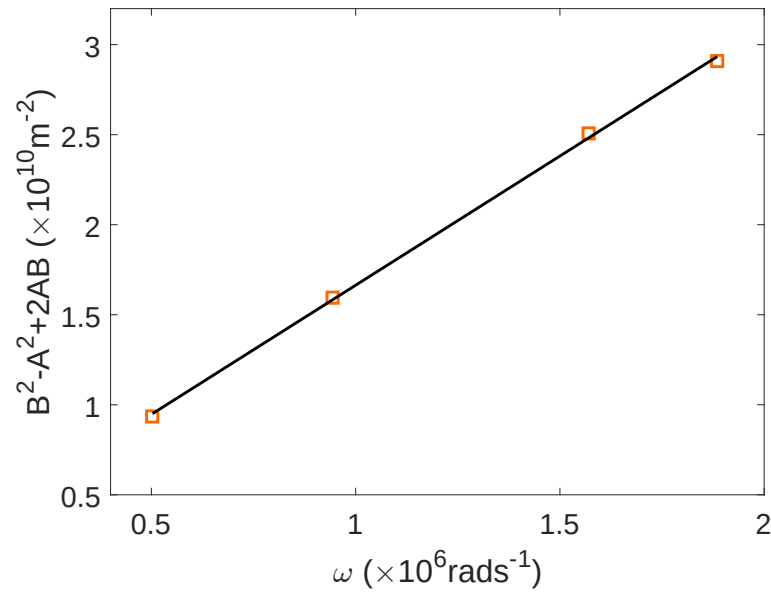


FIGURE 3.20 – Variation de la fonction f en fonction de ω .

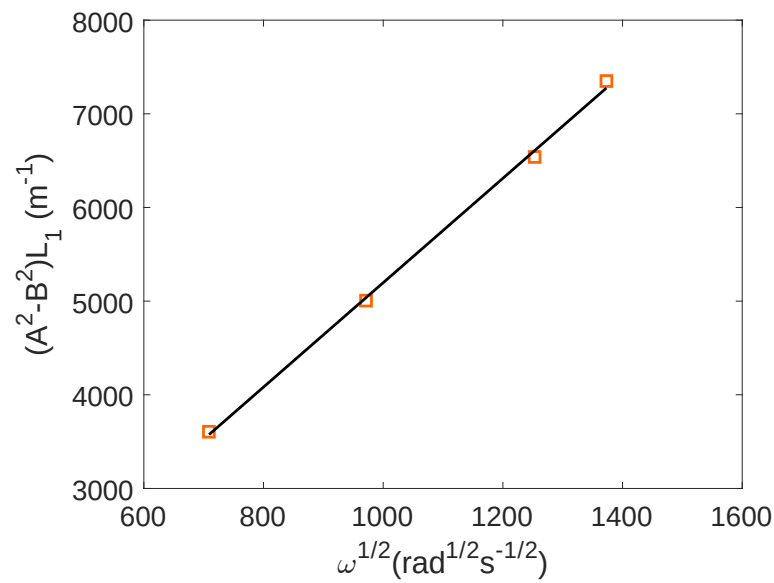


FIGURE 3.21 – Variation de la fonction g en fonction de $\sqrt{\omega}$.

Un ajustement linéaire des courbes représentatives des deux fonctions f et g donne les valeurs respectives des deux pentes p et q . La valeur de p nous permet de remonter à la diffusivité thermique α_1 de la couche d'or (Eq.2.76). La conductivité thermique κ_1 est obtenue à partir de la relation 2.77 qui fait intervenir q et α_1 . Les paramètres thermiques ainsi obtenus sont donnés dans le tableau 3.3.

p	q	$\alpha_1(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$\kappa_1(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$
$1,434 \times 10^4$	5,572	$6,97 \times 10^{-5}$	162,61

TABLE 3.3 – Valeurs de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique de la couche mince d'or obtenues à l'aide de la méthode d'approximation asymptotique.

3.2.2.4 Comparaison des résultats

Les résultats obtenus par ajustement numérique et ceux obtenus par l'approximation asymptotique donnent presque la même valeur pour la conductivité thermique κ_1 mais avec une différence plus nette pour la diffusivité thermique α_1 : on constate une différence moyenne entre les deux méthodes de 1,7 % pour κ_1 et de 9,85 % pour α_1 .

Le but de la comparaison est de déterminer si les barres d'erreurs statistiques se recoupent, ce qui signifierait que les deux techniques donnent le même résultat aux erreurs de mesure près. Inversement, puisque les deux méthodes s'appliquent sur la même série de données, des barres d'erreurs qui ne se recouperaient pas signifieraient qu'au moins une des méthodes est sujette à une erreur systématique (la réciproque n'est pas vraie). Dans la suite, seules sont considérées les erreurs statistiques liées à la dispersion des mesures. Les erreurs sur les paramètres d'entrée comme l'épaisseur ou la précision sur la fréquence ne sont pas prises en compte.

Le logiciel utilisé (« ORIGIN ») permet de calculer les barres d'erreurs statistiques avec un degré de confiance égal à 95 %. On note par *LCL* (lower confidence limit) la limite basse de l'intervalle de confiance à 95 % sur la valeur considérée et par *HCL* (higher confidence limit) la limite haute de cet intervalle. L'erreur statistique sur les paramètres thermiques est calculée à partir des incertitudes sur la valeur des pentes p et q . À partir des données représentées sur les figures 3.20 et 3.21, on obtient alors :

$p = 14344,5$	$p_{LCL} = 13116,4$	$p_{HCL} = 15572,6$	$r_p^2 = 0,99777$
$q = 5,57334$	$q_{LCL} = 4,91836$	$q_{HCL} = 6,22831$	$r_q^2 = 0,99881$

TABLE 3.4 – Incertitudes sur les valeurs des pentes p et q .

Sachant que $\alpha_1 = 1/p$, on obtient alors avec un degré de confiance à 95 % :

$$\alpha_1 = (7,02 \pm 0,6) \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.4)$$

En considérant l'expression 2.77 de κ_1 , on obtient alors avec un un degré de confiance à 95 % :

$$\kappa_1 = (164,86 \pm 19,41) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.5)$$

Par analyse statistique (moyenne et écart type) des résultats d'ajustement numérique, on obtient toujours avec un degré de confiance à 95 % :

$$\alpha_1 = (6,35 \pm 0,21) \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.6)$$

$$\kappa_1 = (159,85 \pm 0,12) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.7)$$

La méthode par ajustement numérique donne un degré d'incertitude statistique plus faible que la méthode d'approximation asymptotique, ce qui est un argument en faveur de la méthode par ajustement. La méthode asymptotique donne une plus grande erreur et cela peut être interprété comme suit : nous essayons d'ajuster des points selon une droite alors qu'il ne s'agit que d'une approximation. Malgré la valeur élevée du r^2 , cela signifie que de nombreuses droites peuvent ajuster les points de manière satisfaisante, ce qui conduit à cette incertitude.

L'application de la méthode d'approximation asymptotique nécessite de réaliser plusieurs mesures expérimentales (quatre mesures dans notre cas) afin de pouvoir déterminer la conductivité thermique κ_1 et la diffusivité thermique α_1 . En revanche, le programme d'ajustement numérique nous permet une détermination simultanée des paramètres thermique (κ_1 et α_1) à partir d'une seule mesure expérimentale. De plus, nous allons voir à présent que notre méthode permet également de déterminer la résistance thermique d'interface.

3.2.2.5 Ajustement numérique des données expérimentales en tenant compte de la résistance thermique d'interface

Dans cette section, la procédure d'ajustement numérique des données expérimentales est basée sur le modèle thermique, donné par l'équation 2.86, qui décrit la propagation tridimensionnelle de la chaleur en tenant compte de la résistance thermique d'interface. Les paramètres libres à ajuster dans ce cas sont la diffusivité thermique α_1 de la couche mince, sa conductivité thermique κ_1 et la résistance thermique d'interface R_{th} . Les paramètres non ajustés et considérés comme connus sont : la fréquence de modulation f , le rayon effectif R_e et l'épaisseur de la couche mince L_1 .

Les figures 3.22 et 3.23 représentent l'évolution de l'amplitude normalisée et de la phase normalisée en fonction de la distance pour deux fréquences de modulation, 80 et 300 kHz. Le meilleur ajustement numérique de ces données y est aussi présenté.

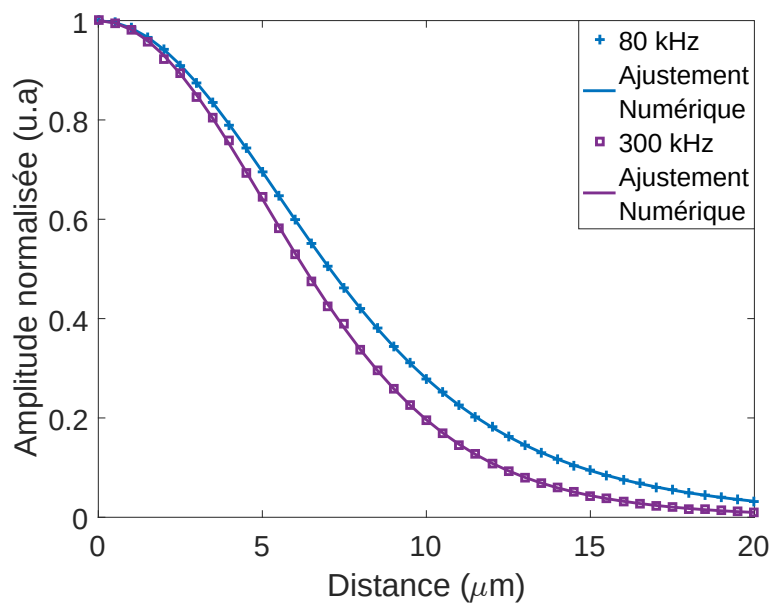


FIGURE 3.22 – Ajustement numérique de l'amplitude normalisée en considérant la résistance thermique d'interface.

Pour la clarté des figures, on ne présente que les courbes obtenues à ces deux fréquences. Les paramètres thermiques de la couche mince d'or et la résistance thermique d'interface ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 3.5.

Ce tableau montre que les valeurs ajustées sont presque les mêmes pour les quatre fréquences de modulation, avec une différence maximale de 0,43 % pour la conductivité thermique, 2,84 % pour la diffusivité thermique de la couche d'or et

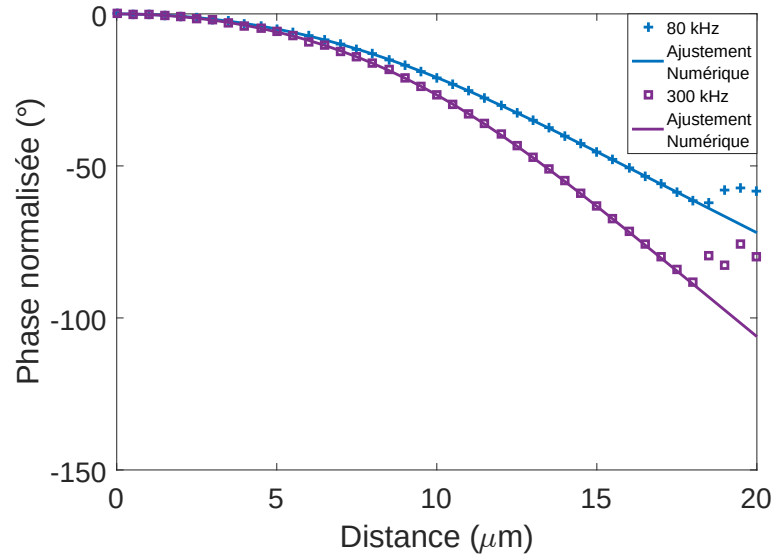


FIGURE 3.23 – Ajustement numérique de la phase normalisée en considérant la résistance thermique d'interface.

$f(\text{kHz})$	$\kappa_1(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\alpha_1(10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$R_{th}(10^{-8} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$
80	159,79	6,16	1,013
150	159,97	6,07	1,008
250	160,01	6,14	1,010
300	160,48	5,99	1,009

TABLE 3.5 – Détermination de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique de la couche mince d'or et de la résistance thermique à l'interface or/silice à partir d'un ajustement numérique.

0,49 % pour la résistance thermique d'interface. Par analyse statistique des résultats d'ajustement numérique, on obtient avec un degré de confiance à 95 % :

$$\alpha_1 = (6,13 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (3.8)$$

$$\kappa_1 = (160,06 \pm 0,47) \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (3.9)$$

$$c_{p1} = (122,01 \pm 1,75) \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (3.10)$$

$$R_{th} = (1,01 \pm 0,003) \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{K W}^{-1} \quad (3.11)$$

Nous avons voulu comparer les valeurs des paramètres thermiques obtenues dans le cas où nous avons tenu compte de la résistance thermique avec celles obtenues lorsqu'il n'est pas tenu compte de cette résistance. Le tableau 3.6 montre les différences relatives δ entre les valeurs obtenues dans les deux cas.

On observe que les valeurs de la conductivité thermique obtenues dans les deux

$f(\text{kHz})$	$\delta_{\kappa_1}(\%)$	$\delta_{\alpha_1}(\%)$
80	0,044	4,049
150	0,006	4,259
250	0,094	4,954
300	0,401	2,759

TABLE 3.6 – Calcul des différences relatives.

cas sont quasiment identiques alors que celles de la diffusivité thermique présentent une différence relative de $\pm 4\%$. Cela s'explique par le fait que la valeur de R_{th} obtenue est très faible ($R_{th} = 1,01 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$) et peut être négligée dans le cas de la couche d'or déposée sur le substrat en verre.

Nous avons ainsi, avec le modèle qui prend en considération la résistance thermique, un outil efficace pour l'étude des propriétés thermiques des couches minces et pour le calcul de la résistance thermique d'interface.

Notons finalement que les valeurs obtenues pour κ_1 et α_1 de l'or sont très proches des valeurs publiées dans la littérature [132, 133]. Quant à la résistance thermique d'interface, qui dépend des propriétés de surface de l'échantillon et des conditions de dépôt, les valeurs obtenues sont de même ordre de grandeur que les valeurs rapportées dans les études bibliographiques [137, 138].

3.3 Configuration à trois couches : étude de couches minces de PLA

Dans cette section, des mesures expérimentales ont été réalisées sur deux échantillons synthétisés à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, Lille). Il s'agit de couches minces d'acide polylactique (PLA) déposées sur un substrat de silicium et recouvertes par un film transducteur mince en or. Deux échantillons de PLA d'une épaisseur de 200 et 400 nm ont été étudiés. Le dépôt du film d'or, d'une épaisseur de 100 nm, sur les couches minces de PLA est réalisé afin que l'or absorbe le faisceau pompe et réfléchisse le faisceau sonde.

La détermination des propriétés thermiques de la couche mince de PLA a été réalisée grâce à un programme d'ajustement numérique basé sur le modèle thermique tridimensionnel que nous avons développé pour trois couches et décrit dans la section 2.4 du deuxième chapitre. Ces paramètres thermiques sont d'abord déterminés

en négligeant la résistance thermique d'interface et ensuite en considérant l'effet de cette résistance thermique d'interface.

3.3.1 Acide polylactique : caractéristiques et applications

Les polymères biosourcés sont obtenus à partir de ressources renouvelables par voie de synthèse biologique, chimique ou par extraction à partir de ressources végétales [139, 140]. Ils ont attiré l'attention au cours des dernières années en raison de certaines de leurs propriétés : une biocompatibilité élevée, une grande flexibilité et un faible poids moléculaire. La disponibilité et l'utilisation de tels matériaux pourraient avoir un impact significatif sur l'environnement car ils réduiraient considérablement les déchets générés par les polymères conventionnels [141]. Certains de ces biopolymères, tels que l'acide polylactique (PLA), présentent l'avantage d'être biodégradables, ce qui les rend intéressants pour diverses applications, notamment les applications d'emballage. Les biopolymères sont également utilisés dans de nombreuses applications électroniques en tant que substrats biodégradables ou films minces isolants pour remplacer les polymères traditionnels [142, 143]. Ces applications utilisent souvent des films d'épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Étant donné la température de fonctionnement des dispositifs qui peut atteindre 100 °C (et parfois plus), il est très important de déterminer les propriétés thermiques de ces nouveaux polymères, en particulier leur conductivité thermique et diffusivité thermique, afin d'évaluer leur capacité à dissiper la chaleur dans les dispositifs électroniques. Récemment, les polymères biodégradables et issus de sources renouvelables ont beaucoup attiré l'attention en raison des préoccupations environnementales et des problèmes associés aux polymères à base de pétrole [144, 145]. L'acide polylactique présente les avantages suivants :

- Respectueux de l'environnement : en plus d'être dérivé de ressources renouvelables (maïs, blé ou riz, par exemple), le PLA est biodégradable, recyclable [146, 147] et sa production consomme également du dioxyde de carbone [148]. Ces caractéristiques de durabilité et de respect de l'environnement font du PLA un biopolymère attrayant.
- Biocompatibilité : L'aspect le plus attrayant du PLA, en particulier en ce qui concerne les applications biomédicales, est sa biocompatibilité. Un matériau ne devrait pas produire d'effets toxiques ou cancérogènes dans les tissus locaux. De plus, les produits de dégradation du PLA ne sont pas toxiques, ce

qui en fait un choix naturel pour les applications biomédicales [149].

- Économies d'énergie : le PLA nécessite 25 à 55 % moins d'énergie à produire que les polymères à base de pétrole et les estimations montrent qu'il est possible de réduire celle-ci à moins de 10 % dans l'avenir [150]. Une moindre consommation d'énergie qui rend la production de PLA potentiellement avantageuse du point de vue des coûts.

Bien que le PLA soit un bioplastique écologique présentant une biocompatibilité, une biodégradabilité supérieure et une dépendance énergétique inférieure, il présente également des inconvénients qui limitent son utilisation dans certaines applications, et ses propriétés thermo-physiques et mécaniques doivent être améliorées pour être largement utilisé dans l'industrie. Ces améliorations créeront de nouvelles possibilités pour étendre l'utilisation du PLA d'origine biologique à l'avenir.

3.3.2 Préparation des échantillons

Dans cette section, l'acide polylactique est étudié par la méthode de thermorélectance pour déterminer ses propriétés thermiques. C'est un biopolymère facilement biodégradable et sa conductivité thermique a déjà été mesurée mais principalement pour le PLA en massif. Le PLA utilisé dans cette étude est commercialisé par « Goodfellow » sous forme granulaire. Les différents films ont été préparés par une méthode qui consiste à dissoudre les granules dans un solvant volatil (chloroforme) puis à évaporer ce solvant à température ambiante et à pression atmosphérique.

Pour préparer les films minces déposés sur le substrat de silicium, une technique de coulage a été utilisée [151]. Les granules de PLA sont prétraités dans un dessiccateur pendant au moins 12 heures à la température ambiante. Ensuite, ils sont dissous dans une fiole en verre contenant du chloroforme. La solution est placée sur un agitateur magnétique pendant trois à quatre heures jusqu'à la dissolution complète des biopolymères. Le substrat de silicium est d'abord nettoyé par ultrasons dans l'acétone pendant 15 minutes puis dans le propan-2-ol pendant 5 minutes et il est finalement séché par de l'azote comprimé. Ensuite, la solution de PLA est déposée par « spin-coating » sur les substrats de silicium. Différentes vitesses de rotation ont été testées pour obtenir des films d'épaisseur égale à 200 et 400 nm. Les échantillons sont conservés à température ambiante pendant 48 heures jusqu'à l'évaporation du chloroforme. Une fois cette couche mince de PLA déposée sur le substrat de silicium,

un film transducteur en or, d'épaisseur 100 nm, est déposé sur la couche mince de PLA à l'aide de la technique d'évaporation par canon à électrons (fig. 3.24).

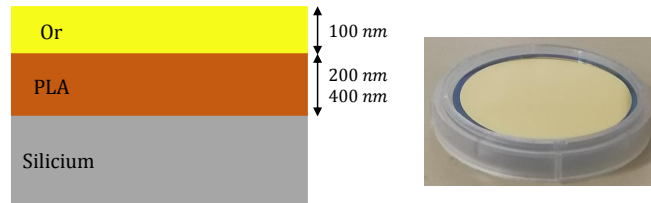


FIGURE 3.24 – Configuration de l'échantillon de PLA.

3.3.3 Mesure des paramètres thermiques

3.3.3.1 Amplitude et phase du signal de thermoréfectance

Des mesures de thermoréfectance ont été effectuées sur les deux échantillons de 200 et 400 nm de PLA, et cela à plusieurs fréquences de modulation. Les mesures ont été réalisées sur la surface homogène et isotrope du film transducteur en or. À température ambiante et pour une fréquence de modulation donnée, l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance ont été enregistrées pour différentes distances entre le faisceau pompe et le faisceau sonde.

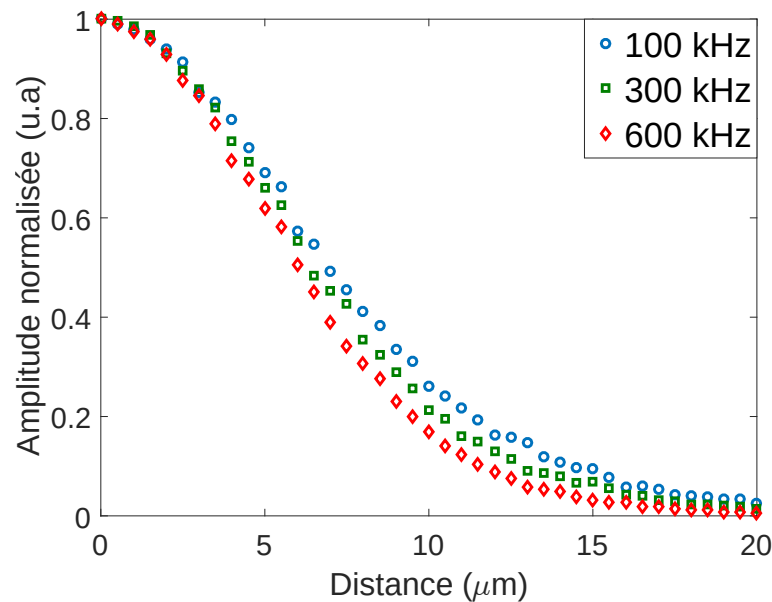


FIGURE 3.25 – Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 200 nm.

Les figures 3.25 et 3.26 montrent l'évolution de l'amplitude normalisée et de la phase normalisée du signal de thermoréfectance pour trois fréquences de modulation : 100, 300 et 600 kHz. Ces mesures ont été réalisées sur un échantillon de PLA de 200 nm. Le signal est normalisé par rapport au point d'intensité maximal.

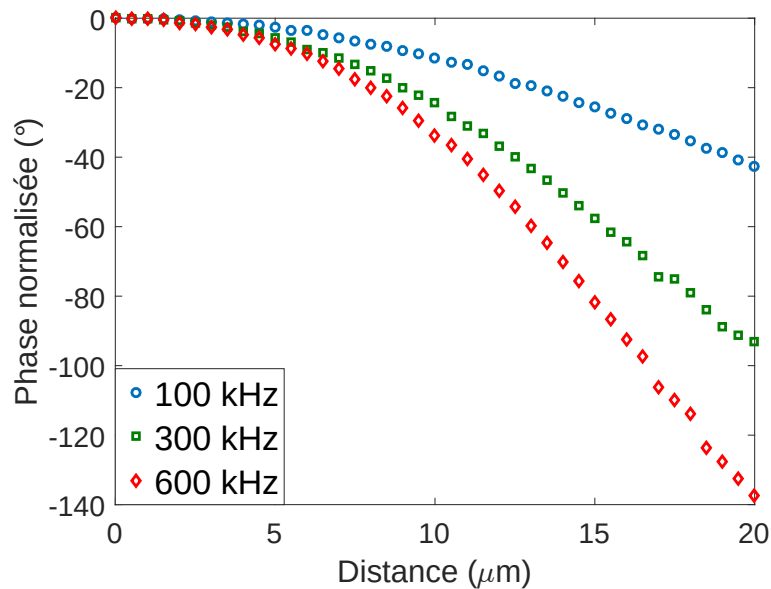


FIGURE 3.26 – Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 200 nm.

Les résultats obtenus pour l'échantillon de PLA de 400 nm, pour les mêmes fréquences de modulation, sont montrés sur les figures 3.27 et 3.28.

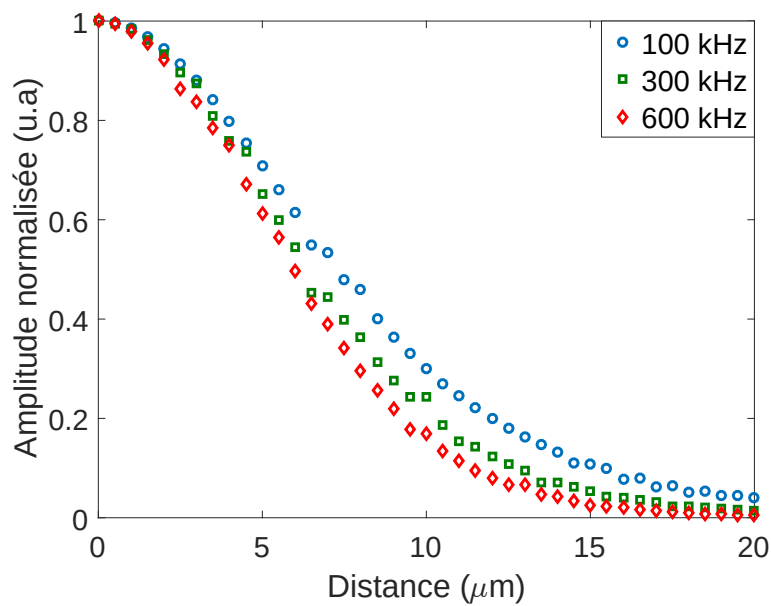


FIGURE 3.27 – Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 400 nm.

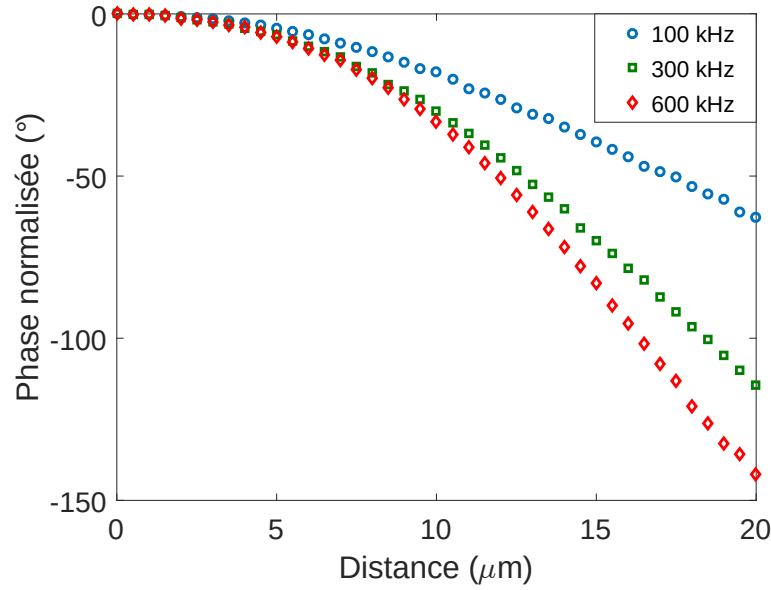


FIGURE 3.28 – Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le PLA d'épaisseur 400 nm.

Afin de déterminer les paramètres thermiques de la couche mince de PLA, nous avons ajusté numériquement les données expérimentales à l'aide des expressions du signal de thermoréfectance que nous avons développées dans le chapitre précédent pour un système à trois couches. Les paramètres thermiques de la couche mince de PLA sont déterminés, dans un premier temps, en négligeant les résistances thermiques entre l'or et le PLA et entre le PLA et le silicium. Ensuite, ces paramètres thermiques sont déterminés en tenant compte des résistances thermiques.

3.3.3.2 Ajustement des données expérimentales sans tenir compte des résistances thermiques d'interfaces

La procédure d'ajustement numérique des données expérimentales que nous utilisons ici est basée sur le modèle (Eq. 2.133) qui décrit la propagation tridimensionnelle de la chaleur dans une configuration à 3 couches en l'absence des résistances thermiques. Les paramètres libres à ajuster dans ce cas sont la diffusivité thermique α_2 de la couche mince de PLA et sa conductivité thermique κ_2 . Les paramètres connus et que nous n'avons pas ajustés sont la fréquence de modulation f , le rayon effectif R_e , l'épaisseur du film transducteur L_1 , celle de la couche mince L_2 , les propriétés thermiques du film transducteur et celles du substrat.

Les figures 3.29 et 3.30 représentent l'évolution de l'amplitude normalisée et de la phase normalisée pour les trois fréquences de modulation 100, 300 et 600 kHz. Le

meilleur ajustement numérique de ces courbes y est aussi présenté. Les paramètres

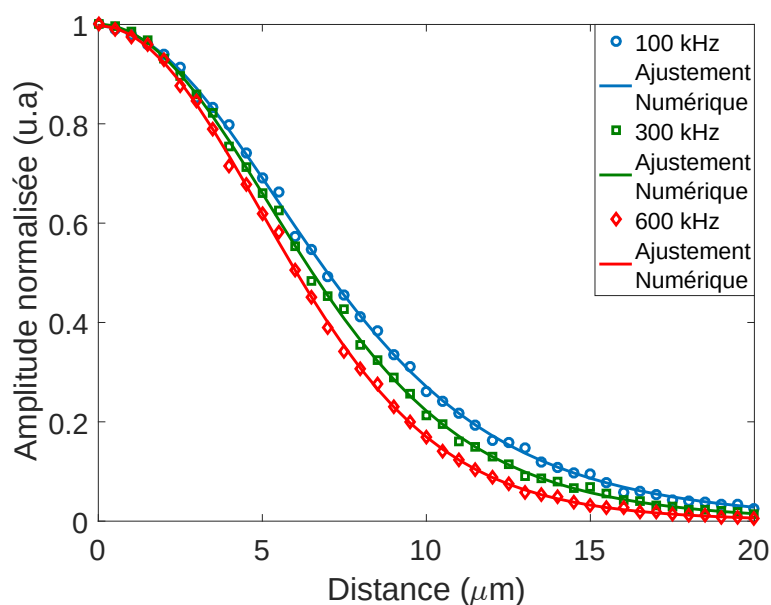


FIGURE 3.29 – Ajustement numérique de l'amplitude normalisée.

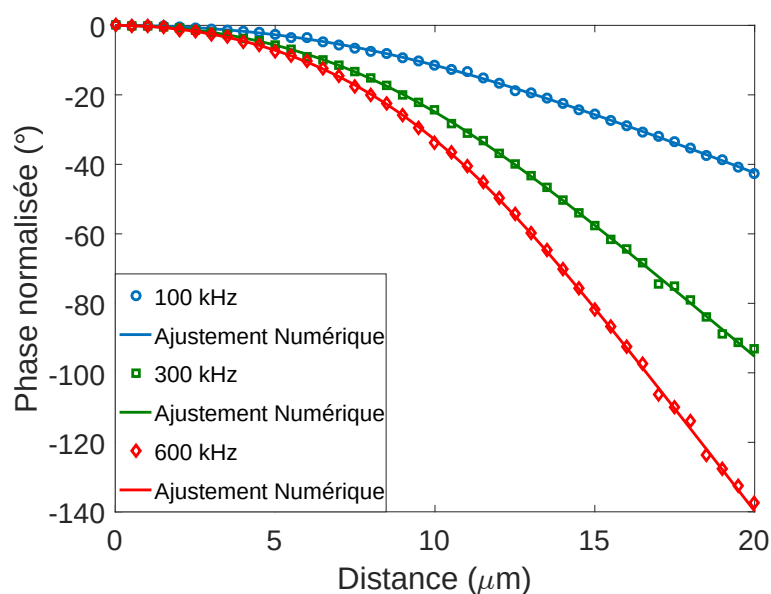


FIGURE 3.30 – Ajustement numérique de la phase normalisée.

thermiques de la couche mince de PLA obtenus suite à ces ajustements numériques, en négligeant les résistances thermiques aux interfaces, sont donnés dans le tableau 3.7.

Ce tableau montre que les valeurs ajustées sont très proches pour les trois fréquences de modulation, avec une différence maximale de 3,4 % pour la conductivité thermique et 1,3 % pour la diffusivité thermique de la couche mince de PLA. À un

$f(\text{kHz})$	$\kappa_2(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\alpha_2(10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$
100	0,119	5,083
300	0,121	5,048
600	0,117	5,016

TABLE 3.7 – Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de 200 nm de PLA à partir d'un ajustement numérique.

degré de confiance de 95 % et suite à une analyse statistique des résultats d'ajustement numérique, on obtient :

$$\alpha_2 = (5,049 \pm 0,083) \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.12)$$

$$\kappa_2 = (0,119 \pm 0,005) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.13)$$

$$c_{p2} = (1.885 \pm 0.11) \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.14)$$

Une caractérisation thermique d'une couche mince de PLA par la méthode 3ω a été réalisée par G. Boussatour durant ses travaux de thèse au sein de l'IEMN. La conductivité thermique obtenue pour des couches minces de PLA d'épaisseur allant de 200 à 250 nm est de l'ordre de $0,12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [151]. Comme les échantillons étudiés par thermoréfectance sont préparés par la même équipe de recherche dans les mêmes conditions, les valeurs ainsi obtenues par l'ajustement numérique qui ne tient pas compte de la résistance thermique d'interface sont validées.

Un ajustement numérique des données expérimentales présentées par les figures 3.27 et 3.28 permet de déterminer les paramètres thermiques de la couche de PLA d'épaisseur 400 nm. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.8.

$f(\text{kHz})$	$\kappa_2(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\alpha_2(10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$
100	0,136	5,67
300	0,141	5,979
600	0,133	5,773

TABLE 3.8 – Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de 400 nm de PLA à partir d'un ajustement numérique.

Avec un degré de confiance à 95 %, une analyse statistique des paramètres thermiques de la couche mince de PLA d'épaisseur 400 nm, donne :

$$\alpha_2 = (5,807 \pm 0,391) \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.15)$$

$$\kappa_2 = (0,137 \pm 0,010) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.16)$$

$$c_{p_2} = (1.887 \pm 0.265) \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.17)$$

Les résultats obtenus montrent que la conductivité thermique et la diffusivité thermique du PLA varient avec l'épaisseur. Les valeurs obtenues pour la couche de 400 nm sont plus grandes que celles obtenues pour la couche de 200 nm. À noter que les valeurs obtenues à 400 nm sont plus petites que celles du PLA massif [151]. Cela s'explique par l'effet de confinement qui apparait dans les couches très minces et que nous avons discuté dans la section 1.3.3. Les valeurs du c_p obtenues pour les deux épaisseurs sont très proches et montrent, comme on peut le prévoir, que la chaleur thermique ne dépend pas de l'épaisseur.

3.3.3.3 Ajustement des données expérimentales en tenant compte des résistances thermiques d'interfaces

Dans cette section, les paramètres thermiques de la couche mince de PLA sont déterminés en tenant compte des résistances thermiques aux interfaces ($R_{1_{th}}$, $R_{2_{th}}$). La procédure d'ajustement numérique des données expérimentales, présentées sur les figures 3.25-3.28, est basée sur le modèle thermique donné par l'expression 2.149 du signal de thermoréfectance. Dans un premier temps, au vu de la qualité du dépôt de la couche d'or (aspect, couleur, brillance et homogénéité), nous avons considéré que la résistance thermique $R_{1_{th}}$ à l'interface entre l'or et le PLA est négligeable. Ainsi, le programme d'ajustement numérique nous permet d'obtenir les paramètres thermiques du PLA ainsi que la résistance thermique $R_{2_{th}}$ à l'interface entre le PLA et le substrat de silicium. Les résultats de cet ajustement numérique pour les deux échantillons de PLA d'épaisseurs 200 et 400 nm, dans le cas où $R_{1_{th}} \approx 0$, sont donnés dans le tableau 3.9. On remarque que les valeurs obtenues pour la conductivité thermique et la diffusivité thermique du PLA dans ce cas sont proches des valeurs obtenues en négligeant les résistances thermiques aux interfaces.

PLA 200 nm			
$f(\text{kHz})$	$\kappa_2(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\alpha_2(10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$R_{2_{th}}(10^{-9} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$
100	0,1193	5,139	9,221
300	0,1215	5,11	9,502
600	0,1179	5,071	9,956
PLA 400 nm			
$f(\text{kHz})$	$\kappa_2(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\alpha_2(10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$R_{2_{th}}(10^{-8} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$
100	0,137	5,712	1,071
300	0,138	5,801	0,991
600	0,139	6,053	0,999

TABLE 3.9 – Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de PLA et de la résistance thermique à l'interface PLA/silicium à partir d'un ajustement numérique tout en négligeant $R_{1_{th}}$.

Dans un deuxième temps, on ne fixe aucune des deux résistances thermiques et on effectue l'ajustement numérique pour déterminer les quatre paramètres. Les résultats de cet ajustement numérique pour les deux échantillons de PLA d'épaisseurs 200 et 400 nm sont données dans le tableau 3.10. On observe que les résultats obtenus dans ce cas sont très proches de ceux obtenus en négligeant $R_{1_{th}}$. Cela confirme l'hypothèse d'une bonne qualité de dépôt de la couche d'or que nous avons émise au début de cette section.

PLA 200 nm			
$f(\text{kHz})$	100	300	600
$\kappa_2(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	0,12	0,121	0,119
$\alpha_2(10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$	5,125	5,134	5,102
$R_{1_{th}}(10^{-8} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$	0,953	1,042	1,013
$R_{2_{th}}(10^{-10} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$	1,063	1,081	1,027
PLA 400 nm			
$f(\text{kHz})$	100	300	600
$\kappa_2(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	0,138	0,141	0,139
$\alpha_2(10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$	5,756	5,924	5,992
$R_{1_{th}}(10^{-8} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$	1,104	1,003	1,012
$R_{2_{th}}(10^{-10} \text{m}^2 \text{K W}^{-1})$	1,136	1,204	1,168

TABLE 3.10 – Détermination de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de la couche mince de PLA et des résistances thermiques aux interfaces à partir d'un ajustement numérique.

3.4 Configuration à trois couches : étude de couches minces de ZnO synthétisées par voie électrochimique

Cette section est consacrée à la description des propriétés structurales, électriques et physico-chimiques de l'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que ses applications. L'élaboration de couches minces de ZnO par voie électrochimique est présentée pour différentes concentrations de dopage du ZnO par de l'aluminium. Les échantillons ainsi obtenus sont étudiés à l'aide du banc de mesure par thermoréfectance, dans le but de déterminer les propriétés thermiques des oxydes de zinc et d'étudier l'effet du dopage sur la variation de ces paramètres thermiques.

3.4.1 Propriétés du ZnO et ses applications

L'oxyde de zinc naturel est connu sous le nom de Zincite, il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte (Wurtzite). Le ZnO peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact, l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} , décalés d'un vecteur $u = 0.379c$ (fig. 3.31). Les paramètres de la maille primi-

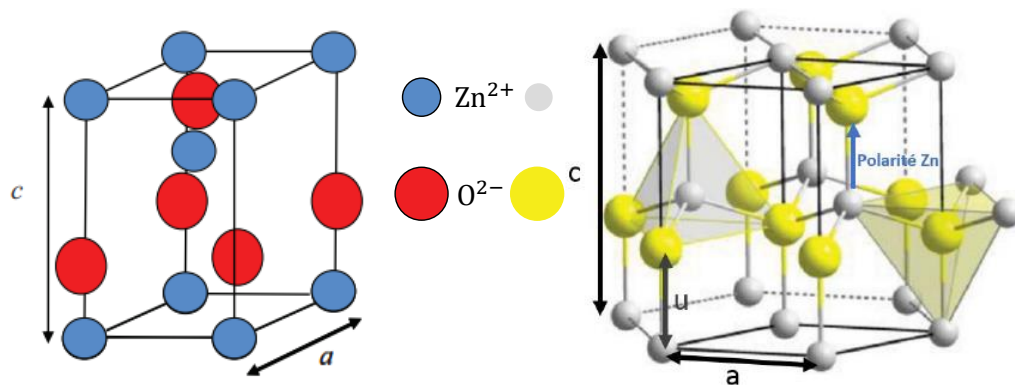


FIGURE 3.31 – Maille primitive de la phase hexagonale du ZnO.

tive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,324\,98\text{ nm}$ et $c = 0,520\,66\text{ nm}$ [152]. Cependant, le ZnO peut être synthétisé selon la phase cubique (Blende) lorsqu'il est déposé sur un substrat présentant une symétrie cubique. La forme rocksalt ne s'obtient cependant qu'à des pressions importantes.

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur de type II-VI ayant une large bande interdite directe de $3,37\text{ eV}$ à température ambiante [153, 154]. Ce gap correspond à l'énergie qui fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le ZnO possède des propriétés physiques intéressantes qui le placent

parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique et l'électronique. Les dopants généralement utilisés pour le ZnO appartiennent aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev et ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence d'atomes de zinc interstitiels et de lacunes d'oxygène [152]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [155, 156]. En augmentant la température, le gap du ZnO diminue à cause de la dilatation thermique des atomes ainsi que des interactions électrons – phonons, car la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent avec la température, comme déjà vu dans le premier chapitre.

Grâce à son large gap, l'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible et cela lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) lorsqu'il est dopé.

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques à cause de sa structure cristalline. Cette dernière ne présente pas de centre de symétrie et les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct).

Enfin, le ZnO possède des propriétés catalytiques, en particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'oxygène en ozone.

Vu ses importantes propriétés, l'oxyde de zinc peut être utilisé dans de nombreux domaines d'application dont on citera :

- Générateurs d'électricité : en se servant des propriétés piézoélectriques de l'oxyde de zinc, l'énergie mécanique est convertie en énergie électrique. Cette application a lancé les travaux de recherche vers le couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices de ce matériau.
- Cellules photovoltaïques : le ZnO est utilisé comme matériau support et collecteur dans les cellules solaires. En effet, lorsque le ZnO est dopé à l'aluminium [157], au gallium, à l'indium ou au fluor [158], il peut être un bon film TCO qui joue le rôle d'un collecteur du courant généré dans la cellule tout en

laissant passer la lumière du soleil. Afin d'augmenter le rendement des cellules photovoltaïques, une des solutions est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans ces cellules afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière.

- Diode électroluminescentes : c'est un composant optoélectronique qui permet l'émission de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. Ainsi le ZnO, ayant un gap qui se situe dans l'UV, se présente comme étant un bon candidat pour réaliser des LEDs ultraviolettes [159]. À noter que depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [160], d'importants travaux de recherche sont menés actuellement pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.
- Vitrage intelligent : il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [161] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique. Ce changement de couleur modifie les propriétés de transmission de la lumière du ZnO et ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui modulent la lumière transmise en fonction de son intensité, ce qui permet de contrôler l'éclairement à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

3.4.2 Élaboration de couches minces de ZnO par voie électrochimique

3.4.2.1 Principe d'élaboration et montage expérimental

Plusieurs méthodes d'élaboration de couches minces se sont développées, parmi lesquelles nous pouvons citer les méthodes classiques tel que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [162, 163], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [164-166], l'ablation laser [167] et la pulvérisation cathodique [168]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux à cause du vide très

poussé ou de la température élevée qu'elles nécessitent. Cependant, d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées telle que la méthode sol-gel [169] et la méthode électrochimique [156, 170]. Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre et c'est une technique couramment employée dans l'industrie. Depuis quelques années, l'équipe de recherche du Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de l'Université Libanaise a développé cette dernière méthode pour l'élaboration de matériaux à l'échelle submicrométrique.

L'électrochimie traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte, un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions (M^{n+}) dissous dans la solution. Ceci se traduit par la réaction d'oxydoréduction :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre E_{eq} donné par la relation de Nernst [171] :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (3.19)$$

où E_0 (V) est le potentiel standard de la réaction dans les conditions standard de pression et de température ($T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$) par rapport à une électrode à hydrogène, a_X est l'activité du composant X , n est le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction, T (K) est la température absolue, F est la constante de Faraday ($96\,500\text{ C mol}^{-1}$) et R est la constante des gaz parfaits ($8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$). On note finalement que le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à E_{eq} , et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à E_{eq} . Ainsi, les diagrammes pH-potentiel permet de prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions.

Le montage expérimental (fig. 3.32) que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse est constitué de trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat (Bio-Logic SP-150) :

- Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même

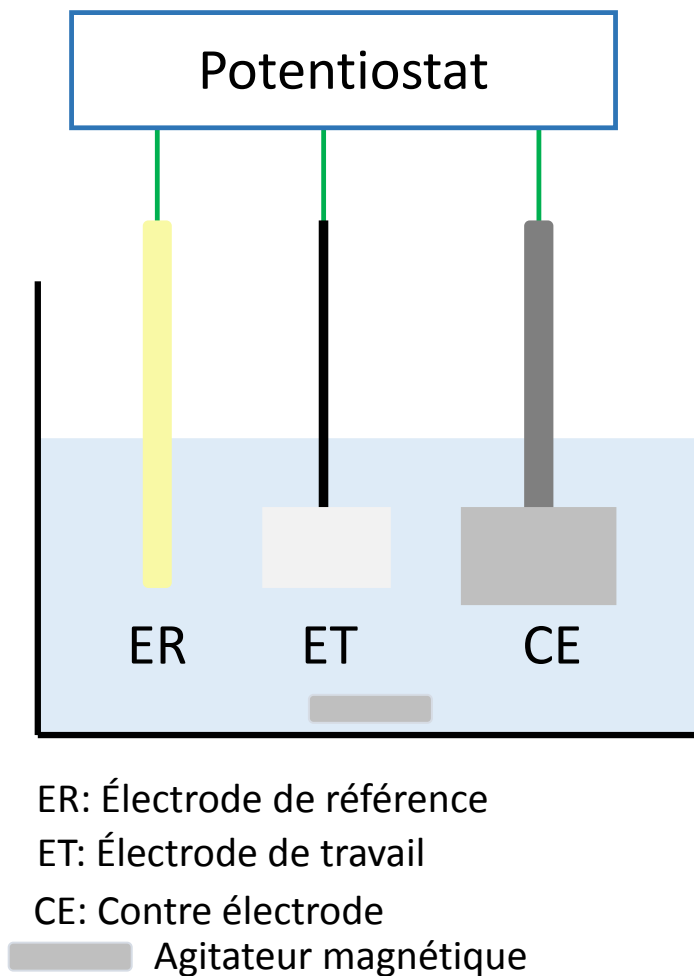


FIGURE 3.32 – Montage électrochimique à trois électrodes.

sur lequel le ZnO va être déposé par voie électrochimique. Concernant le matériau de l'électrode de travail, plusieurs choix s'offrent à nous comme le silicium doré, l'argent, le cuivre, l'or ou encore l'acier inoxydable [172]. On verra dans ce qui suit que la croissance du ZnO a été réalisée sur un substrat de verre ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain).

- Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité du courant lors de la réaction d'électrodéposition. Généralement on emploie des contre électrodes en platine, zinc ou carbone selon le processus choisi pour le dépôt du ZnO. Nous avons choisi de travailler avec une contre électrode en platine, à cause de son excellente conductivité et de sa grande stabilité dans l'électrolyte. Afin de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface du substrat pendant la réaction

chimique, il est utile de prendre une contre électrode de surface équivalente ou supérieure à celle du substrat.

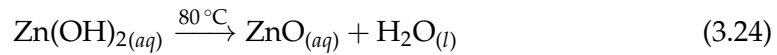
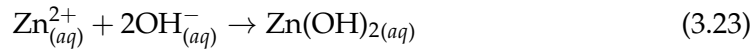
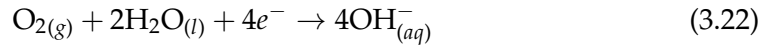
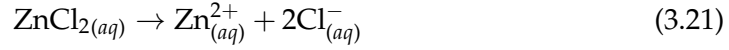
- Une troisième électrode est « l'électrode de référence ». En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiel apparaît. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), la convention fixe son potentiel comme l'origine des potentiels thermodynamiques avec $E_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$. En revanche, l'utilisation de cette électrode de référence est délicate, d'où l'utilisation d'autres électrodes de référence dite secondaires comme l'électrode au calomel saturée en KCl (+0,245V/ENH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+0,241V/ENH).

Pour réaliser le dépôt des couches minces de ZnO, ces trois électrodes avec un flux d'oxygène sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte. La température de l'électrolyte est maintenue constante pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostaté. L'électrolyte est remué en permanence par un agitateur magnétique. L'électrodéposition peut se réaliser selon deux modes opératoires différents : mode potentiostatique et mode intensiostatique. En mode potentiostatique, une différence de potentiel est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. En revanche, une intensité de courant est imposée entre l'électrode de travail et la contre électrode en mode intensiostatique.

3.4.2.2 Processus chimique

La technique de l'électrodéposition repose sur la réduction du chlorure de zinc ZnCl_2 (source des ions Zn^{2+}) et du chlorure de potassium KCl (pour augmenter la conductivité électrique de la solution) en produisant les ions Zn^{2+} , Cl^- et K^+ . Le flux d'oxygène réagit avec l'eau distillée pour produire l'ion hydroxyde OH^- . La présence de ces hydroxydes augmente le pH local au niveau du substrat et cela favorise la précipitation des hydroxydes de zinc. Ces derniers sont thermodynamiquement instables, et une élévation de température (80 °C) de la solution favorise leur transformation par déshydratation en oxyde de zinc ZnO. Le mécanisme de la technique

d'électrodéposition est décrit par les réactions chimiques suivantes :



3.4.2.3 Démarche expérimentale

Dans un premier temps et avant de lancer le processus de déposition, les substrats de verre/ITO sont nettoyés en utilisant un bain à ultrasons à 70 °C avec de l'acétone pendant 15 min, puis de l'éthanol pendant 15 min et finalement de l'eau distillée pendant 15 min. Les 3 électrodes sont immergées dans un électrolyte contenant du KCl de concentration de 0,1 M (Sigma Aldrich, pureté 99-100,5 %) et du ZnCl₂ de concentration de $2,5 \times 10^{-2}$ M (Sigma Aldrich, pureté 98-100,5 %); plusieurs variations de concentration massique de dopant AlCl₃ (Fluka, pureté > 99,5 %) ont été réalisés entre 0 % et 2 %. La concentration du chlorure de zinc a été choisie après plusieurs croissances expérimentales afin d'obtenir des couches minces de ZnO de bonne qualité [173, 174].

Les précurseurs sont dissous dans 250 ml d'eau distillée chauffée à 80 °C et la solution est bien agitée avec un agitateur magnétique. L'électrolyte est mis dans un bain d'huile pour conserver la température et sera saturé par un flux d'oxygène très pur (> 99,5 %) pendant 30 min avant le déclenchement de la déposition. L'électrode de travail est fixée verticalement et maintient le substrat, la contre électrode est mise en face de la surface conductrice du substrat, le flux d'oxygène est fixé parallèlement au substrat et l'électrode de référence derrière lui (fig. 3.33).

L'électrodéposition des couches minces de ZnO a été réalisée en mode potentiostatique, en imposant une différence de potentiel constante de -1 V entre l'électrode de travail (le substrat) et l'électrode de référence, et cela pendant une durée de trois heures. Le potentiostat utilisé permet de garder le potentiel constant dans la solution pendant toute cette durée (fig. 3.34).



FIGURE 3.33 – Disposition des électrodes immergées dans l'électrolyte.

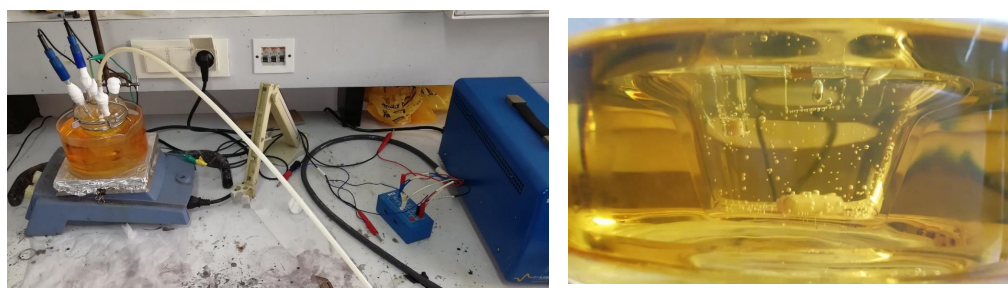


FIGURE 3.34 – Banc de croissance par voie électrochimique et déroulement de la croissance.

La figure 3.35, représentant la variation du courant en fonction du temps d'électrodéposition, montre une augmentation rapide du courant au début de la réaction d'électrodéposition, puis une évolution plus lente après une centaine de secondes avant d'atteindre une valeur limite de 1,2 mA. Ceci est dû au recouvrement progressif du substrat par le ZnO : au début de la réaction le substrat métallique est en contact direct avec l'électrolyte, puis au fur et à mesure que le temps passe l'électrode métallique se recouvre entièrement de ZnO, et c'est alors ce dernier qui rentre en contact avec l'électrolyte.

Après la déposition, les substrats recouverts de ZnO sont nettoyés avec de l'eau distillée, chauffés à 80 °C pendant dix minutes pour éliminer le chlore résiduel à la surface. Les échantillons sont ensuite recuits dans un four à 550 °C pendant 4 heures pour cristalliser le dépôt, éliminer les impuretés et évaporer le solvant (fig. 3.36). La température de recuit augmente suivant une pente de 4,36 °C par minute pendant 2 heures jusqu'à atteindre 550 °C, puis elle est maintenue à 550 °C pendant 2 heures. Après le recuit les substrats seront refroidis lentement pour éviter l'apparition de

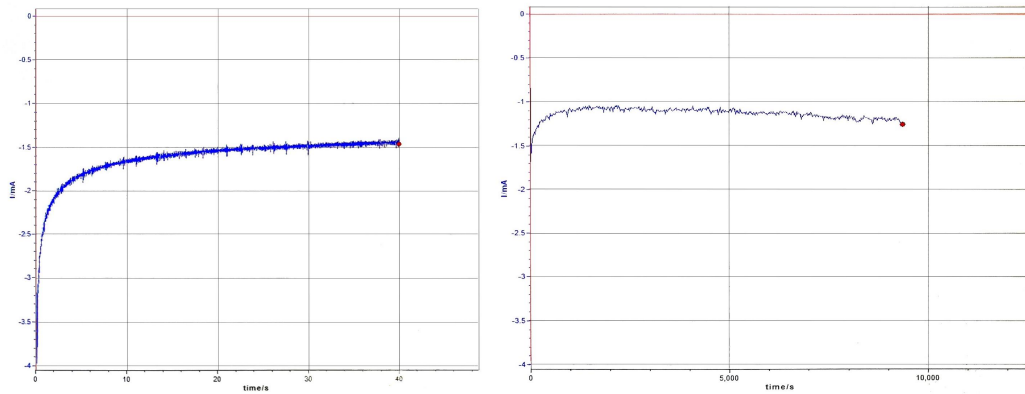


FIGURE 3.35 – Courbes d’ampérométrie obtenues lors de l’électrodéposition après 40 secondes et trois heures de croissance.

fissures sur leur surface.

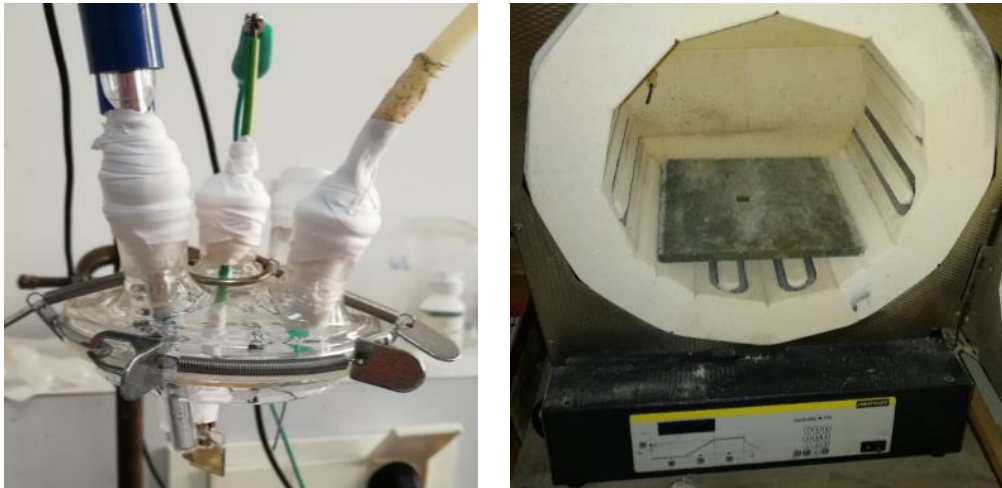


FIGURE 3.36 – Dépôt obtenu à la fin de la croissance, l’échantillon étant placé dans un four.

3.4.2.4 Dopage de l’oxyde de zinc par l’aluminium

L’oxyde de zinc est un matériau naturellement de type n, quel que soit le procédé de croissance utilisé [175]. Cette conductivité, de type n, est à la fois attribuée à des défauts intrinsèques et extrinsèques. Les défauts ponctuels intrinsèques ou natifs sont des imperfections du réseau cristallin qui mettent en jeu uniquement les éléments constitutifs de ce réseau. Ces défauts peuvent affecter de manière importante les propriétés électriques ou optiques des semiconducteurs, comme le dopage, le temps de vie des porteurs ou la luminescence. Ils peuvent être classés en lacunes, interstitiels et antisites [176, 177]. Ces défauts natifs ne peuvent pas être à l’origine

de la conductivité de type n des échantillons de ZnO. D'autre part, les impuretés extrinsèques non intentionnelles peuvent être introduites involontairement lors de la croissance des matériaux. Les impuretés du groupe III, comme le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In), peuvent conduire à la formation de niveaux de type donneurs dans la bande interdite du ZnO en se substituant au zinc (groupe II). On peut d'ailleurs remarquer que ces impuretés possèdent des énergies d'ionisation relativement faibles [175-177] et peuvent donc potentiellement être reliées à la conductivité des échantillons de ZnO. Ces éléments sont d'ailleurs très largement utilisés pour la réalisation d'oxydes conducteurs transparents (TCO) à base de ZnO [178-180]. Les dopants généralement utilisés pour obtenir une conduction de type n, appartiennent aux groupes III (Al, Ga, In...) ou VII (F, Cl, I...) du tableau périodique [181-184], la liste des éléments n'étant pas exhaustive. Dans le cas où les atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents (Al par exemple), deux électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe va être cédé dans la bande de conduction. On peut également améliorer les propriétés du ZnO en remplaçant l'oxygène par un élément monovalent, comme le fluor. Il existe de nombreux travaux [185-188] sur le dopage de l'oxyde de zinc à l'aluminium; le trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et l'acétate d'aluminium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$) sont généralement les précurseurs les plus utilisés.

Nous avons choisi l'aluminium comme dopant afin d'augmenter d'une part la conductivité électrique du ZnO, et de diminuer la conductivité thermique, d'autre part. L'objectif visé était une amélioration de la figure de mérite du ZnO dans des applications thermoélectriques. L'incorporation de l'aluminium est facilitée à la fois par la faible différence entre les valeurs d'électronégativité de l'Al (1.61) et du Zn (1.65) et par le rayon ionique de l'aluminium $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,057 \text{ nm}$ plus faible que celui du zinc $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,074 \text{ nm}$ [189]. Lors de la substitution du zinc, l'aluminium va créer une liaison ionique de deux électrons avec l'oxygène; le troisième électron va être cédé à la bande de conduction et ainsi augmenter la conductivité électrique du ZnO. Pour la même concentration de ZnCl_2 et KCl , nous avons varié la concentration massique du dopant d'aluminium entre 0 % et 2 %. Le trichlorure d'aluminium AlCl_3 (Fluka, pureté > 99,5 %) a été utilisé comme dopant pour différentes concentrations massiques d'aluminium par rapport au zinc. Les masses du précurseur à

$m_{\text{(ZnCl}_2\text{)}}(\text{g})$	$m_{\text{(KCl)}}(\text{g})$	$m_{\text{(AlCl}_3\text{)}}(\text{g})$	Concentration du dopant (%)
0,8458	1,8642	0	0
0,8546	1,8639	0,0045	0,5
0,8556	1,8641	0,0087	1
0,8524	1,8634	0,0175	2

TABLE 3.11 – Échantillons obtenus pour différentes concentrations de dopant.

ajouter dans la solution pour les différentes concentrations sont données dans le tableau 3.11. Nous avons élaboré des couches minces de ZnO dopées à l'aluminium à différentes concentrations afin de mettre en évidence l'effet de la concentration du dopage sur les propriétés thermiques du ZnO. La conductivité thermique et la diffusivité thermique de ces couches ont été mesurées à l'aide du banc de mesure de thermoréfectance.

3.4.3 Caractérisation thermique de couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium

3.4.3.1 Amplitude et phase du signal de thermoréfectance

Pour pouvoir réaliser des expériences de thermoréfectance sur les échantillons synthétisés de ZnO non dopé et dopé par Al, une couche opaque d'or doit être déposée sur les couches minces de ZnO afin que celle-ci absorbe le faisceau pompe et réfléchisse le faisceau sonde. Pour cela, nous avons réalisé le dépôt d'un film transducteur de 100 nm d'or à l'aide de la technique d'évaporation par canon à électrons, à la plateforme technologique RENATECH de l'IEMN à Lille.

Des mesures de thermoréfectance sont ensuite réalisées sur les quatre échantillons de ZnO et ce pour trois fréquences de modulation : 100, 400 et 600 kHz. Les mesures ont été réalisées sur la surface homogène et isotrope du film transducteur en or. Les conditions d'excitation de l'échantillon et de détection du signal sont les mêmes que dans le cas des études réalisées précédemment sur les couches minces de PLA.

À température ambiante et pour une fréquence de modulation donnée, l'amplitude et la phase du signal de thermoréfectance ont été enregistrées en fonction du décalage entre le faisceau pompe et le faisceau sonde.

Les figures 3.37 et 3.38 montrent l'amplitude normalisée et la phase normalisée du signal de thermoréfectance obtenu sur l'échantillon de ZnO non dopé et pour les trois fréquences de modulation.

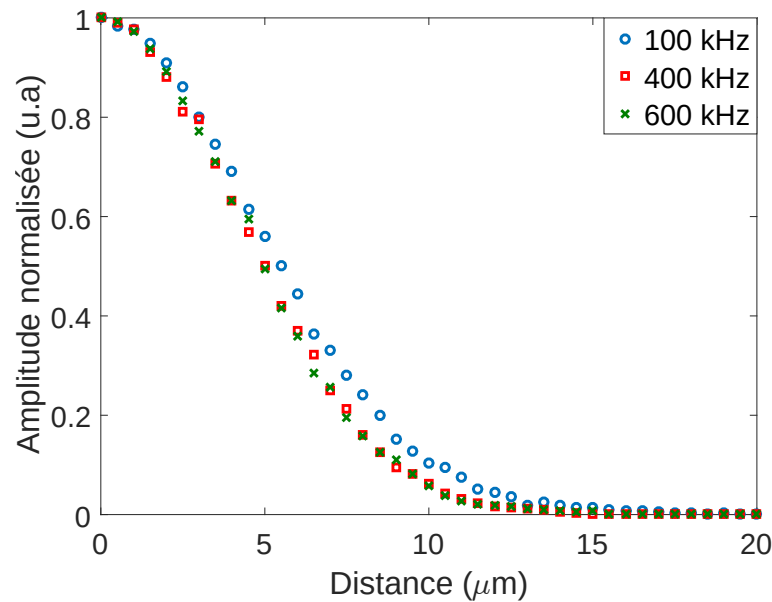


FIGURE 3.37 – Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le ZnO non dopé.

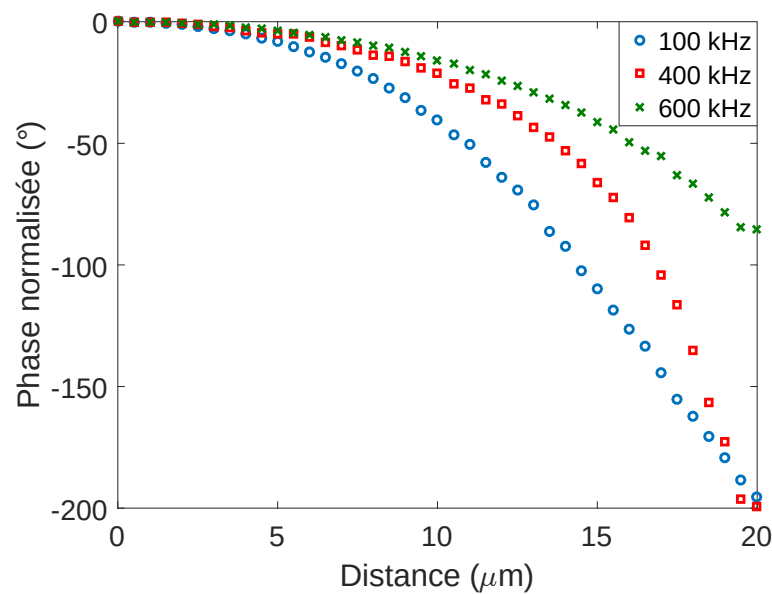


FIGURE 3.38 – Phase normalisée du signal de thermoréfectance pour différentes fréquences de modulation pour le ZnO non dopé.

D'autre part, les figures 3.39 et 3.40 montrent l'amplitude normalisée et la phase normalisée du signal de thermoréfectance obtenu sur quatre échantillons de ZnO dopés à l'aluminium et cela pour la fréquence de modulation de 100 kHz.

On observe sur ces figures que l'amplitude normalisée est moins sensible aux variations des paramètres thermiques $\left[\left(\frac{\Delta A}{A}\right)_{max} \simeq 8\%\right]$ que la phase normalisée ($\Delta\phi_{max} \simeq 20^\circ$). Cela est confirmé par des simulations numériques dans lesquelles nous avons considéré la même configuration que celle utilisée expérimentalement. Nous avons aussi observé que la sensibilité du signal augmente avec la fréquence de modulation.

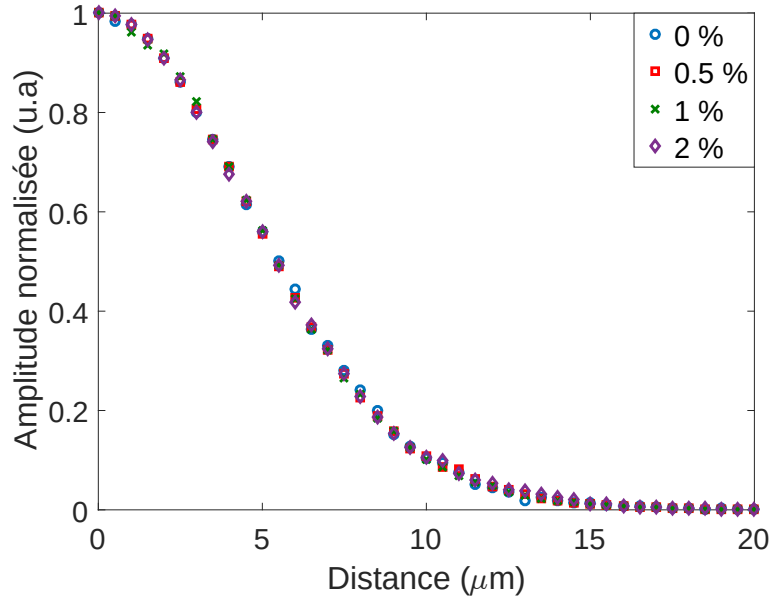


FIGURE 3.39 – Amplitude normalisée du signal de thermoréfectance à une fréquence de modulation de 100 kHz pour le ZnO dopé à l'aluminium.

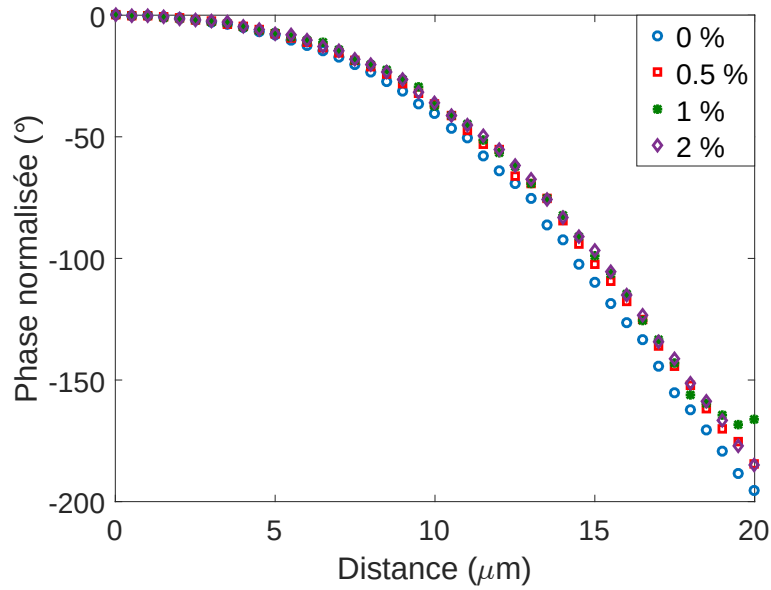


FIGURE 3.40 – Phase normalisée du signal de thermoréfectance à une fréquence de modulation de 100 kHz pour le ZnO dopé à l'aluminium.

3.4.3.2 Ajustement des données expérimentales

La procédure d'ajustement numérique des données expérimentales que nous utilisons ici est basée sur le modèle (Eq. 2.133) qui décrit la propagation tridimensionnelle de la chaleur dans une configuration à 3 couches en l'absence de résistances thermiques. En effet, notre but est d'étudier la variation des paramètres thermiques du matériau en couche mince en fonction de la concentration de dopage. La résistance thermique n'est donc pas un paramètre pertinent dans le cadre de cette étude. Les paramètres thermiques à ajuster dans ce cas sont la conductivité thermique et la diffusivité thermique de la couche mince d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium. Les résultats obtenus pour les trois fréquences de modulation 100, 400 et 600 kHz et pour les différentes concentrations de dopage sont donnés dans le tableau 3.12.

$f(\text{kHz})$	Concentration (%)	$\kappa(\text{W m}^{-1} \text{K})$	$\alpha(10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1})$
100	0	41,032	2,443
	0,5	26,048	2,121
	1	21,201	1,854
	2	19,553	1,823
400	0	41,134	2,461
	0,5	26,223	2,107
	1	20,995	1,859
	2	19,428	1,819
600	0	41,096	2,432
	0,5	25,984	2,136
	1	21,125	1,848
	2	19,578	1,817

TABLE 3.12 – Paramètres thermiques des couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

Nous avons comparé les résultats que nous avons obtenus pour le ZnO sans dopage avec les résultats de la littérature [190-192]. La figure 3.41 montre les différentes valeurs de la conductivité thermique, du ZnO non dopé, relevées pour différentes épaisseurs des couches de ZnO. En tenant compte de l'effet de confinement, nous observons que la valeur mesurée pour la couche mince que nous avons étudiée (600 nm d'épaisseur) est comme attendue, inférieure à celle du bulk et supérieure à celles des échantillons d'épaisseur plus faible. Concernant la diffusivité, nous n'avons trouvé qu'une seule valeur dans la littérature ($2,2 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ pour une épaisseur de 200 nm) [193]. Elle est concordante avec celle que nous avons mesurée ($2,44 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

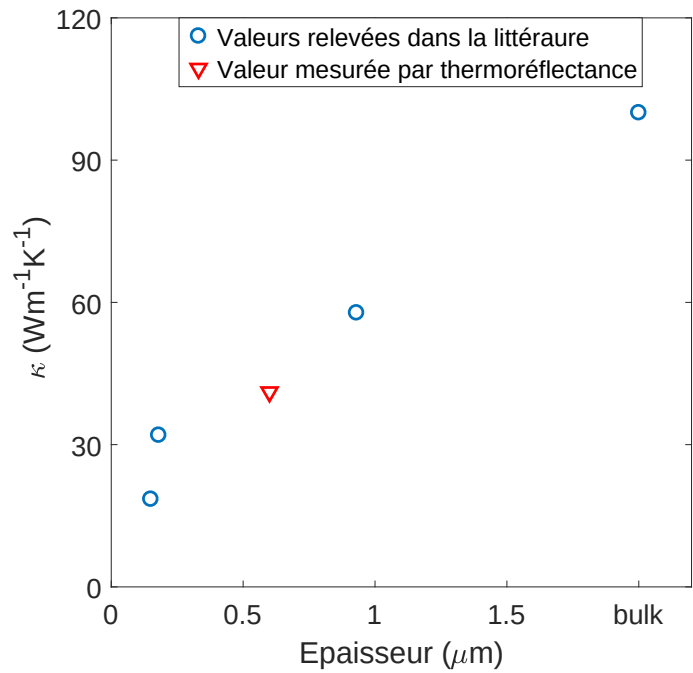


FIGURE 3.41 – Conductivité thermique mesurée et retrouvées dans la littérature pour différentes épaisseurs d’oxyde de zinc.

À partir du tableau 3.12, nous avons représenté sur la figure 3.42 l’évolution des deux paramètres thermiques κ et α en fonction de la concentration du dopage.

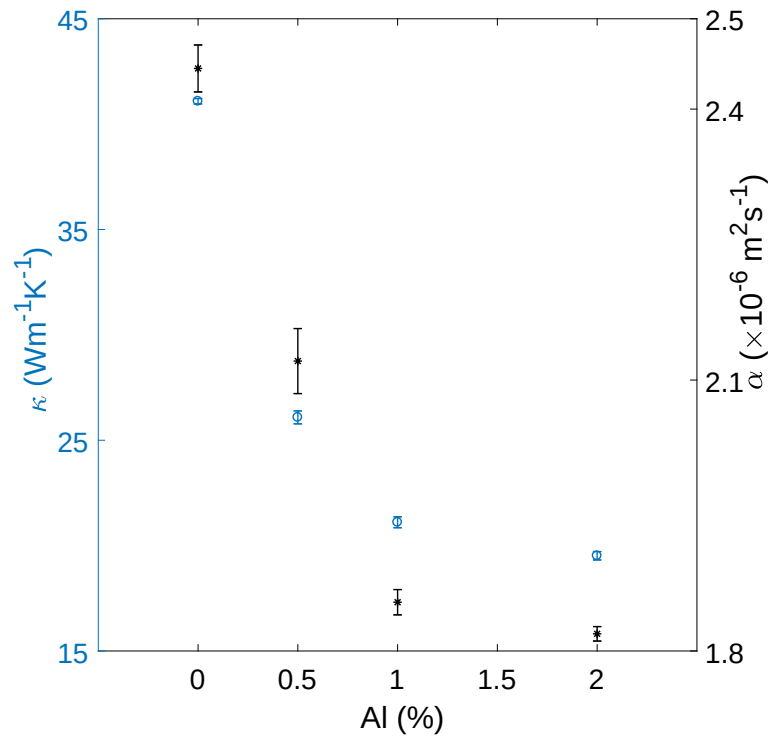


FIGURE 3.42 – Évolution de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique de l’oxyde de zinc en fonction du pourcentage massique d’aluminium.

On observe une diminution de ces paramètres lorsque la concentration augmente. L'augmentation de la concentration en Al conduit à des films avec des tailles de grains plus petites [194, 195]. Ces grains peuvent être considérés comme des centres de diffusion pour les électrons et les phonons, contribuant ainsi à diminuer la conductivité thermique. Une grande partie de cette réduction est attribuée à la diffusion des phonons par les grains de ZnO de faibles tailles et par les défauts ponctuels où l'aluminium agit comme une impureté à des concentrations de dopage élevées [189].

Conclusion générale et perspectives

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse est une contribution au développement de techniques de caractérisation thermique, en particulier les techniques photothermiques. Ces techniques se sont avérées être des outils très utiles et précis dans l'étude des phénomènes de transport thermique dans des matériaux organiques ou inorganiques et de natures différentes (solides, cristaux liquides, liquides, ...).

Dans ce mémoire, nous avons présenté une nouvelle méthodologie pour la détermination simultanée des paramètres thermiques (diffusivité thermique, conductivité thermique et capacité thermique) de couches minces et des résistances thermiques aux interfaces à l'aide d'une technique photothermique : la thermoréflexance. Un banc de mesure basé sur cette technique a été développé et mis en place dans le cadre de ce travail.

La nouvelle méthodologie proposée est basée sur des modèles théoriques développés au cours de ce travail et qui servent à décrire l'évolution de la température dans les systèmes multicouches. Deux configurations du système étudié sont présentées :

- La première à deux couches où la couche mince, déposée sur un substrat semi-infini, est directement irradiée par un faisceau lumineux d'intensité modulée.
- La seconde, à trois couches, dans laquelle la couche mince est recouverte par un film transducteur, dont le rôle est d'absorber le faisceau pompe et de réfléchir le faisceau sonde.

L'analyse de l'évolution de l'amplitude normalisée et de la phase normalisée du signal de thermoréflexance, en fonction du décalage entre les deux faisceaux, permet de déterminer les propriétés thermiques. Différentes procédures pour la détermination simultanée de la conductivité thermique, la diffusivité thermique et les résistances thermiques d'interfaces ont été mises au point.

Les procédures ont été validées expérimentalement à travers l'étude d'une couche mince d'or déposée sur un substrat en verre (configuration à deux couches). Les paramètres thermiques de l'or ont également été comparés aux résultats obtenus par application de la technique d'approximation asymptotique. D'autres échantillons tels que des polymères biosourcés (acide polylactique) ont été caractérisés dans la configuration à trois couches.

Enfin, à l'aide de la thermoréfectance, nous avons étudié les propriétés thermiques de couches minces d'oxyde de zinc dopés par de l'aluminium en vue d'applications thermoélectriques. Ces couches ont été élaborées par voie électrochimique. Les résultats obtenus sont très proches de ceux de la littérature et montrent une décroissance de la conductivité thermique en fonction du pourcentage de dopage.

À travers l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons pu montrer qu'il est possible de déterminer les paramètres thermiques et les résistances d'interfaces des couches minces quelle que soit leur nature et quelle que soit la nature du substrat sur lequel elles sont déposées.

Plusieurs perspectives pour ce travail peuvent être envisagées.

Une des thématiques de l'équipe "PhTT" concerne l'étude de l'effet électrocalorique dans les matériaux ferroélectriques. Cet effet apparaît lorsqu'un matériau ferroélectrique est soumis à un champ électrique. L'application du champ se traduit par une augmentation adiabatique de la température du matériau. À l'inverse, l'annulation du champ entraîne un refroidissement du matériau. Ce phénomène est envisagé pour la réalisation de systèmes de refroidissement. Dans ce domaine, les recherches actuelles s'orientent vers des systèmes sous forme de couches minces ou d'empilement de couches minces. Les meilleurs rendements nécessitent une conductivité thermique élevée des couches minces et de faibles résistances thermiques à l'interfaces entre les couches. Il importe donc d'étudier ces matériaux à l'aide d'instruments offrant une résolution élevée, dans le domaine spatial, mais aussi dans le domaine temporel. Le banc de mesure par thermoréfectance et les méthodes d'ajustement numérique développés dans le cadre de cette thèse sont particulièrement bien adaptés à ce genre d'études.

Une autre thématique du laboratoire concerne l'étude des matériaux thermoélectriques. Dans ces matériaux, une tension électrique est générée lorsqu'ils sont soumis à un gradient de température. Ces matériaux sont utilisés pour la conversion de l'énergie thermique (chaleur fatale) en énergie électrique. Dans le cas de certains

matériaux, des facteurs de mérite élevés ont été mesurés pour les couches minces. L'outil de thermoréfectance qui a été développé et mis au point dans le cadre de cette thèse est un acquis précieux pour l'équipe "PhTT" pour le développement de ces thématiques.

Enfin, un prolongement de ce travail pourrait concerner l'étude de matériaux dont les propriétés thermiques sont anisotropes. Un modèle théorique du signal de thermoréfectance tenant compte de cette anisotropie pourrait être développé selon le même cheminement théorique utilisé dans le cadre de ce travail.

Bibliographie

- [1] Jack P HOLMAN. « Heat Transfer, McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering ». In : *10th ed, New York, USA* (2009).
- [2] Theodore L BERGMAN et al. *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [3] Yves JANNOT et C MOYNE. « Transferts thermiques ». In : *Cours transferts thermiques 2ème année, Ecole des Mines Nancy* (2012).
- [4] Bernard EYGLUNENT. *Manuel de thermique : théorie et pratique*. Hermes, 1997.
- [5] Jean-Jacques GREFFET. *Limites des lois macroscopiques des transferts thermiques*. 2006.
- [6] Jean TAINE et al. *Transferts thermiques : mécanique des fluides anisothermes : cours et données de base*. Dunod, 1989.
- [7] Joseph FOURIER. *Theorie analytique de la chaleur, par M. Fourier*. Chez Firmin Didot, père et fils, 1822.
- [8] Theodore L BERGMAN et al. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [9] Donald T MORELLI. « Thermal conductivity of diamond ». In : *Chemistry and Physics of Carbon* 24 (1993).
- [10] M GERL. *Traité des matériaux, Volume 8 : Physique des matériaux*. 1997.
- [11] John M ZIMAN. *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001.
- [12] Robert SPROULL. *The conduction of heat in solids*. Scientific American, 1962 Décembre.
- [13] Thor A BAK. « Phonons and phonon interactions ». In : *Phonons and Phonon Interactions*. 1964.
- [14] Neil W ASHCROFT, N David MERMIN et al. *Solid state physics by Neil W. Ashcroft and N. David Mermin*. 1976.

- [15] Melville Harold Bateman STIDDARD. *The elementary language of solid state physics*. Academic Press, 1975.
- [16] Keith T REGNER et al. « Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermorefectance ». In : *Nature communications* 4 (2013), p. 1640.
- [17] HJ ALBANY. *Conference Internationale sur la Diffusion des Phonons dans les Solides : Comptes rendus*. 1972.
- [18] DT LAWSON et HA FAIRBANK. « Thermal conductivity and isotopic impurities in single crystals of helium ». In : *Journal of Low Temperature Physics* 11.3-4 (1973), p. 363-394.
- [19] David K CHRISTEN et Gerald L POLLACK. « Thermal conductivity of solid argon ». In : *Physical Review B* 12.8 (1975), p. 3380.
- [20] Jianwei CHE et al. « Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 113.16 (2000), p. 6888-6900.
- [21] Paul G KLEMENS. « Phonon scattering by oxygen vacancies in ceramics ». In : *Physica B : Condensed Matter* 263 (1999), p. 102-104.
- [22] Ju LI, Lisa PORTER et Sidney YIP. « Atomistic modeling of finite-temperature properties of crystalline β -SiC : II. Thermal conductivity and effects of point defects ». In : *Journal of Nuclear Materials* 255.2-3 (1998), p. 139-152.
- [23] Ce-Wen NAN et R BIRRINGER. « Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals : A simple model ». In : *Physical review B* 57.14 (1998), p. 8264.
- [24] M ASHEGHI et al. « Thermal conduction in doped single-crystal silicon films ». In : *Journal of applied physics* 91.8 (2002), p. 5079-5088.
- [25] A G BELL. « Upon the production of sound by radiant energy ». In : *American Journal of science* 20 (1880.), p. 305-324.
- [26] JG PARKER. « Optical absorption in glass : investigation using an acoustic technique ». In : *Applied optics* 12.12 (1973), p. 2974-2977.
- [27] Allan ROSENCWAIG. « Photoacoustic spectroscopy of solids ». In : *Optics Communications* 7.4 (1973), p. 305-308.

- [28] Robert D COWAN. « Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures ». In : *Journal of Applied Physics* 34.4 (1963), p. 926-927.
- [29] RL RUDKIN, RJ JENKINS et WJ PARKER. « Thermal diffusivity measurements on metals at high temperatures ». In : *Review of Scientific Instruments* 33.1 (1962), p. 21-24.
- [30] Allan ROSENCWAIG et Allen GERSHO. « Theory of the photoacoustic effect with solids ». In : *Journal of Applied Physics* 47.1 (1976), p. 64-69.
- [31] Darryl P ALMOND, Pravin PATEL et PM PATEL. *Photothermal science and techniques*. T. 10. Springer Science & Business Media, 1996.
- [32] A MANDELIS. « Photothermal applications to the thermal analysis of solids ». In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 37.5 (1991), p. 1065-1101.
- [33] David G CAHILL et Robert O POHL. « Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau ». In : *Physical review B* 35.8 (1987), p. 4067.
- [34] David G CAHILL. « Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the 3ω method ». In : *Review of scientific instruments* 61.2 (1990), p. 802-808.
- [35] Theodorian BORCA-TASCIUC et al. « Thermal conductivity of symmetrically strained Si/Ge superlattices ». In : *Superlattices and microstructures* 28.3 (2000), p. 199-206.
- [36] ML BAUER et al. « Thin-film aerogel thermal conductivity measurements via 3ω ». In : *Journal of non-crystalline solids* 357.15 (2011), p. 2960-2965.
- [37] Pankaj B KAUL, Kevin A DAY et Alexis R ABRAMSON. « Application of the three omega method for the thermal conductivity measurement of polyaniline ». In : *Journal of applied physics* 101.8 (2007), p. 083507.
- [38] Sami FRANSSILA. *Introduction to microfabrication*. John Wiley & Sons, 2010.
- [39] S-M LEE et David G CAHILL. « Heat transport in thin dielectric films ». In : *Journal of applied physics* 81.6 (1997), p. 2590-2595.
- [40] A JACQUOT et al. « Optical and thermal characterization of AlN thin films deposited by pulsed laser deposition ». In : *Applied Surface Science* 186.1-4 (2002), p. 507-512.
- [41] Tae Y CHOI et al. « Measurement of thermal conductivity of individual multi-walled carbon nanotubes by the $3-\omega$ method ». In : *Applied physics letters* 87.1 (2005), p. 013108.

- [42] Brandon W OLSON, Samuel GRAHAM et Kuan CHEN. « A practical extension of the 3ω method to multilayer structures ». In : *Review of Scientific Instruments* 76.5 (2005), p. 053901.
- [43] WJ PARKER et al. « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity ». In : *Journal of applied physics* 32.9 (1961), p. 1679-1684.
- [44] Honc Lim LEE et DPH HASSELMAN. « Comparison of Data for Thermal Diffusivity Obtained by Laser-Flash Method Using Thermocouple and Photodetector ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 68.1 (1985), p. C-12.
- [45] Quentin LOGNONÉ et al. « Quantitative Texture Analysis of Spark Plasma Textured n-Bi₂Te₃ ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 97.7 (2014), p. 2038-2045.
- [46] D LI et al. « Improved thermoelectric properties for solution grown Bi₂Te_{3-x}Se_x nanoplatelet composites ». In : *RSC Advances* 3.8 (2013), p. 2632-2638.
- [47] Libor VOZÁR et Wolfgang HOHENAUER. « Flash method of measuring the thermal diffusivity. A review ». In : *High temperatures-High pressures* 36.3 (2004), p. 253-264.
- [48] JA CAPE et GW LEHMAN. « Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity ». In : *Journal of applied physics* 34.7 (1963), p. 1909-1913.
- [49] Tadahiko AZUMI et Yoichi TAKAHASHI. « Novel finite pulse-width correction in flash thermal diffusivity measurement ». In : *Review of scientific instruments* 52.9 (1981), p. 1411-1413.
- [50] PK BACHMANN et al. « Thermal properties of C/H-, C/H/O-, C/H/N-and C/H/X-grown polycrystalline CVD diamond ». In : *Diamond and Related Materials* 4.5-6 (1995), p. 820-826.
- [51] AC BOCCARA, D FOURNIER et J BADOZ. « Thermo-optical spectroscopy : Detection by the "mirage effect" ». In : *Applied Physics Letters* 36.2 (1980), p. 130-132.
- [52] JC MURPHY et LC AAMODT. « Photothermal spectroscopy using optical beam probing : mirage effect ». In : *Journal of Applied Physics* 51.9 (1980), p. 4580-4588.

- [53] M BERTOLOTTI et al. « Analysis of the photothermal deflection technique in the surface reflection scheme : theory and experiment ». In : *Journal of applied physics* 83.2 (1998), p. 966-982.
- [54] Grover C WETSEL JR et Steven A STOTTS. « Absolute measurement of optical attenuation ». In : *Applied Physics Letters* 42.11 (1983), p. 931-933.
- [55] Faycel SAADALLAH et al. « Photothermal investigations of thermal and optical properties of liquids by mirage effect ». In : *Sensors and Actuators A : Physical* 138.2 (2007), p. 335-340.
- [56] Alain DEGIOVANNI. « Diffusivité et méthode flash ». In : *Revue générale de thermique* 185 (1977), p. 420-442.
- [57] S BRAHIM, P GROSSEL et al. « Thermal diffusivity measurement by photothermal radiometry under random excitation and parametric analysis ». In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 214. 1. IOP Publishing. 2010, p. 012065.
- [58] Jose A GARCIA et al. « Photothermal radiometry of thermal sprayed coatings : Novel roughness elimination methodology ». In : *Analytical Sciences Proceedings of 11th International Conference of Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. The Japan Society for Analytical Chemistry. 2002, s89-s92.
- [59] M DEPRIESTER et al. « New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry ». In : *Review of Scientific Instruments* 76.7 (2005), p. 074902.
- [60] Mihai CHIRTOC et al. « Comparative study of coating thickness determination in packaging composite materials using photothermal radiometry, photoacoustic and photopyroelectric methods ». In : *Analytical Sciences Proceedings of 11th International Conference of Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. The Japan Society for Analytical Chemistry. 2002, s185-s188.
- [61] M DEPRIESTER et al. « Study of thermal parameters' temperature dependence in solids using photothermal radiometry ». In : *Review of scientific instruments* 78.3 (2007), p. 036101.
- [62] G TESSIER et al. « Back side thermal imaging of integrated circuits at high spatial resolution ». In : *Applied physics letters* 90.17 (2007), p. 171112.

- [63] Jon OPSAL, Allan ROSENCWAIG et David L WILLENBORG. « Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection ». In : *Applied Optics* 22.20 (1983), p. 3169-3176.
- [64] Allan ROSENCWAIG, Jon OPSAL et David L WILLENBORG. « Thin-film thickness measurements with thermal waves ». In : *Applied Physics Letters* 43.2 (1983), p. 166-168.
- [65] SL SHAPIRO. *Ultrashort Light Pulses : Picosecond Techniques and Applications (Topics in Applied Physics, Vol. 18)*. 1977.
- [66] Jean-Luc BATTAGLIA et al. « Thermal diffusivity of a metallic thin layer using the time-domain thermo reflectance technique ». In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 92. 1. IOP Publishing. 2007, p. 012083.
- [67] C THOMSEN et al. « Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses ». In : *Physical Review B* 34.6 (1986), p. 4129.
- [68] C ROSSIGNOL et al. « Picosecond ultrasonics time resolved spectroscopy using a photonic crystal fiber ». In : *Review of scientific instruments* 77.3 (2006), p. 033101.
- [69] T DEHOUX et al. « Effect of laser pulse duration in picosecond ultrasonics ». In : *Journal of applied physics* 100.6 (2006), p. 064318.
- [70] Stefan DILHAIRE et al. « Sondes laser et méthodologies pour l'analyse thermique à l'échelle micrométrique. Application à la microélectronique ». In : *Revue générale de thermique* 37.1 (1998), p. 49-59.
- [71] S DILHAIRE, S GRAUBY et W CLAEYS. « Calibration procedure for temperature measurements by thermorefectance under high magnification conditions ». In : *Applied Physics Letters* 84.5 (2004), p. 822-824.
- [72] Gorachand GHOSH. *Handbook of optical constants of solids : Handbook of thermooptic coefficients of optical materials with applications*. Academic Press, 1998.
- [73] MCI SIU et C BULIK. « National Bureau of Standards line-heat-source guarded-hot-plate apparatus ». In : *Review of scientific instruments* 52.11 (1981), p. 1709-1716.
- [74] Terry M TRITT. *Thermal conductivity : theory, properties, and applications*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [75] RC ZELLER et RO POHL. « Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids ». In : *Physical Review B* 4.6 (1971), p. 2029.

- [76] MG COOPER, BB MIKIC et MM YOVANOVICH. « Thermal contact conductance ». In : *International Journal of heat and mass transfer* 12.3 (1969), p. 279-300.
- [77] CV MADHUSUDANA et Leroy S FLETCHER. « Contact heat transfer-the last decade ». In : *AIAA journal* 24.3 (1986), p. 510-523.
- [78] W Lee SMITH, Allan ROSENCWAIG et David L WILLENBORG. « Ion implant monitoring with thermal wave technology ». In : *Applied Physics Letters* 47.6 (1985), p. 584-586.
- [79] Eugene MACHLIN. *Materials Science in Microelectronics I : The relationships between thin film processing and structure*. Elsevier, 2010.
- [80] Peter PEUMANS, Aharon YAKIMOV et Stephen R FORREST. « Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells ». In : *Journal of Applied Physics* 93.7 (2003), p. 3693-3723.
- [81] J-Q XI et al. « Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection ». In : *Nature photonics* 1.3 (2007), p. 176.
- [82] Mildred S DRESSELHAUS et al. « New directions for low-dimensional thermoelectric materials ». In : *Advanced materials* 19.8 (2007), p. 1043-1053.
- [83] Holger T GRAHN, Humphrey J MARIS et Jan TAUC. « Picosecond ultrasonics ». In : *IEEE Journal of Quantum Electronics* 25.12 (1989), p. 2562-2569.
- [84] TC ZHU, Humphrey J MARIS et J TAUC. « Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO₂ at frequencies up to 440 GHz ». In : *Physical Review B* 44.9 (1991), p. 4281.
- [85] S GRAUBY et al. « High resolution photothermal imaging of high frequency phenomena using a visible charge coupled device camera associated with a multichannel lock-in scheme ». In : *Review of Scientific Instruments* 70.9 (1999), p. 3603-3608.
- [86] Catalin CHIRITESCU et al. « Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals ». In : *Science* 315.5810 (2007), p. 351-353.
- [87] Maria N LUCKYANOVA et al. « Coherent phonon heat conduction in superlattices ». In : *Science* 338.6109 (2012), p. 936-939.
- [88] Qiye ZHENG, Paul V BRAUN et David G CAHILL. « Thermal conductivity of graphite thin films grown by low temperature chemical vapor deposition on Ni (111) ». In : *Advanced Materials Interfaces* 3.16 (2016), p. 1600234.

- [89] Hang ZHANG et al. « Temperature-dependent mean free path spectra of thermal phonons along the c-axis of graphite ». In : *Nano letters* 16.3 (2016), p. 1643-1649.
- [90] Zhi GUO et al. « Anisotropic thermal conductivity in single crystal β -gallium oxide ». In : *Applied Physics Letters* 106.11 (2015), p. 111909.
- [91] Puqing JIANG et al. « Probing Anisotropic Thermal Conductivity of Transition Metal Dichalcogenides MX₂ (M= Mo, W and X= S, Se) using Time-Domain Thermoreflectance ». In : *Advanced Materials* 29.36 (2017), p. 1701068.
- [92] Zhe CHENG et al. « Probing Growth-Induced Anisotropic Thermal Transport in High-Quality CVD Diamond Membranes by Multifrequency and Multiple-Spot-Size Time-Domain Thermoreflectance ». In : *ACS applied materials & interfaces* 10.5 (2018), p. 4808-4815.
- [93] Puqing JIANG, Xin QIAN et Ronggui YANG. « Time-domain thermoreflectance (TDTR) measurements of anisotropic thermal conductivity using a variable spot size approach ». In : *Review of Scientific Instruments* 88.7 (2017), p. 074901.
- [94] Jun LIU et al. « Simultaneous measurement of thermal conductivity and heat capacity of bulk and thin film materials using frequency-dependent transient thermoreflectance method ». In : *Review of Scientific Instruments* 84.3 (2013), p. 034902.
- [95] Brian F DONOVAN et al. « Thermal boundary conductance across metal-gallium nitride interfaces from 80 to 450 K ». In : *Applied Physics Letters* 105.20 (2014), p. 203502.
- [96] LeighAnn S LARKIN et al. « Temperature-Dependent Thermal Boundary Conductance at Metal/Indium-Based III–V Semiconductor Interfaces ». In : *Journal of Heat Transfer* 139.3 (2017), p. 031301.
- [97] Aaron J SCHMIDT. « Pump-probe thermoreflectance ». In : *Annual Review of Heat Transfer* 16 (2013).
- [98] David G CAHILL. « Heat transport in dielectric thin films and at solid-solid interfaces ». In : *Microscale Thermophysical Engineering* 1.2 (1997), p. 85-109.

- [99] David G CAHILL. « Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance ». In : *Review of scientific instruments* 75.12 (2004), p. 5119-5122.
- [100] Clémence GINGREAU. « Etude théorique et expérimentale de l'influence des paramètres structuraux sur la relaxation thermique de nano-composites excités par impulsions laser femtoseconde ». Thèse de doct. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers, 2012.
- [101] Stefan DILHAIRE et al. « Heterodyne picosecond thermoreflectance applied to nanoscale thermal metrology ». In : *Journal of Applied Physics* 110.11 (2011), p. 114314.
- [102] Gilles PERNOT et al. « Precise control of thermal conductivity at the nanoscale through individual phonon-scattering barriers ». In : *Nature materials* 9.6 (2010), p. 491.
- [103] Carolyn A PADDOCK et Gary L EESLEY. « Transient thermoreflectance from thin metal films ». In : *Journal of Applied Physics* 60.1 (1986), p. 285-290.
- [104] C THOMSEN, HJ MARIS et J TAUC. « Picosecond acoustics as a non-destructive tool for the characterization of very thin films ». In : *Thin Solid Films* 154.1-2 (1987), p. 217-223.
- [105] F YANG et al. « Picosecond ultrasonic experiments with water and its application to the measurement of nanostructures ». In : *Journal of Applied Physics* 107.10 (2010), p. 103537.
- [106] Yee Kan KOH et David G CAHILL. « Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys ». In : *Physical Review B* 76.7 (2007), p. 075207.
- [107] Aaron J SCHMIDT, Xiaoyuan CHEN et Gang CHEN. « Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermoreflectance ». In : *Review of Scientific Instruments* 79.11 (2008), p. 114902.
- [108] Austin J MINNICH et al. « Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths ». In : *Physical review letters* 107.9 (2011), p. 095901.

- [109] Bjorn VERMEERSCH et al. « Thermal interfacial transport in the presence of ballistic heat modes ». In : *Physical Review B* 90.1 (2014), p. 014306.
- [110] Ashutosh GIRI et al. « Mechanisms of nonequilibrium electron-phonon coupling and thermal conductance at interfaces ». In : *Journal of Applied Physics* 117.10 (2015), p. 105105.
- [111] Albert FELDMAN, Naira M BALZARETTI et Arthur H GUENTHER. « Workshop on thin film thermal conductivity measurements ». In : *Laser-Induced Damage in Optical Materials : 1997*. T. 3244. International Society for Optics et Photonics. 1998, p. 420-434.
- [112] MA PANZER et al. « Thermal properties of metal-coated vertically aligned single-wall nanotube arrays ». In : *Journal of Heat Transfer* 130.5 (2008), p. 052401.
- [113] R GARRELTS, A MARCONNET et X XU. « Nanoscale Microscale Thermophys ». In : *Eng* 19.4 (2015), p. 245-257.
- [114] Aaron J SCHMIDT, Ramez CHEAITO et Matteo CHIESA. « Characterization of thin metal films via frequency-domain thermoreflectance ». In : *Journal of Applied Physics* 107.2 (2010), p. 024908.
- [115] Jia YANG, Elbara ZIADE et Aaron J SCHMIDT. « Modeling optical absorption for thermoreflectance measurements ». In : *Journal of Applied Physics* 119.9 (2016), p. 095107.
- [116] Georgios KALOGIANNAKIS et al. « Thermal characterization of anisotropic media in photothermal point, line, and grating configuration ». In : *Journal of applied physics* 100.6 (2006), p. 063521.
- [117] Hong QU et al. « Reconstruction of depth profiles of thermal conductivity of case hardened steels using a three-dimensional photothermal technique ». In : *Journal of Applied Physics* 104.11 (2008), p. 113518.
- [118] Andreas MANDELIS. *Diffusion-wave fields : mathematical methods and Green functions*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [119] L FABBRI et F CERNUSCHI. « Finite laser beam size effects in thermal wave interferometry ». In : *Journal of applied physics* 82.11 (1997), p. 5305-5311.
- [120] Alexander D POULARIKAS. *Handbook of formulas and tables for signal processing*. CRC press, 1998.

- [121] Joseph P FESER et David G CAHILL. « Probing anisotropic heat transport using time-domain thermoreflectance with offset laser spots ». In : *Review of Scientific Instruments* 83.10 (2012), p. 104901.
- [122] Robert PIESENS. « The hankel transform ». In : *The transforms and applications handbook* 2 (2000), p. 9-1.
- [123] L FABBRI et al. « Analysis of local heat transfer properties of tape-cast AlN ceramics using photothermal reflectance microscopy ». In : *Journal of materials science* 31.20 (1996), p. 5429-5436.
- [124] Karsten PLAMANN et al. « Microscopic measurements of the local heat conduction in polycrystalline diamond films ». In : *Diamond and related materials* 5.6-8 (1996), p. 699-705.
- [125] Christian FRÉTIGNY et al. « Thermal insulating layer on a conducting substrate. Analysis of thermoreflectance experiments ». In : *Journal of Applied Physics* 111.8 (2012), p. 084313.
- [126] Elie BADINE et al. « Thermoreflectance profile analysis and multiparameter 3D fitting model applied to the measurement of thermal parameters of thin film materials ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* (2019).
- [127] Christian FRÉTIGNY et al. *Analytical inversion of photothermal measurements : Independent determination of the thermal conductivity and diffusivity of a conductive layer deposited on an insulating substrate*. 2007.
- [128] Roderick WONG. *Asymptotic approximations of integrals*. T. 34. SIAM, 2001.
- [129] Elie BADINE et al. « Determination of thermal parameters of thin film materials by thermoreflectance profile analysis and multiparameter 3D model fitting ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1988. 1. AIP Publishing. 2018, p. 020003.
- [130] LR DE FREITAS, AM MANSANARES et EC DA SILVA. « Theoretical calculation of the dispersion relation for polymeric thin films : Determination of the thermal diffusivity using photothermal microscopy ». In : *Review of scientific instruments* 74.1 (2003), p. 735-737.
- [131] Naoyuki TAKETOSHI, Tetsuya BABA et Akira ONO. « Development of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermoreflectance technique ». In : *Measurement Science and Technology* 12.12 (2001), p. 2064.

- [132] Bincheng LI et al. « Complete thermal characterization of film-on-substrate system by modulated thermorefectance microscopy and multiparameter fitting ». In : *Journal of applied physics* 86.9 (1999), p. 5314-5316.
- [133] Suyuan BAI et al. « Thermal Characterization of Thin Films Using Transient Thermorefectance Technique ». In : *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 56.8 (2009), p. 3238-3243.
- [134] Mathieu BARDOUX. « Mesures de diffusivité thermique et cartographie de température dans des composants électroniques de type VECSEL ». Thèse de doct. Paris 6, 2008.
- [135] Michael BASS et al. *Handbook of optics, Volume II : Design, fabrication and testing, sources and detectors, radiometry and photometry*. McGraw-Hill, Inc., 2009.
- [136] P. C. MENON, R. N. RAJESH et C. GLORIEUX. « High accuracy, self-calibrating photopyroelectric device for the absolute determination of thermal conductivity and thermal effusivity of liquids. » In : *Review of scientific instruments*, 80(5), 054904. ((2009)).
- [137] G LANGER, J HARTMANN et M REICHLING. « Thermal conductivity of thin metallic films measured by photothermal profile analysis ». In : *Review of Scientific Instruments* 68.3 (1997), p. 1510-1513.
- [138] Jürgen HARTMANN, P VOIGT et M REICHLING. « Measuring local thermal conductivity in polycrystalline diamond with a high resolution photothermal microscope ». In : *Journal of applied physics* 81.7 (1997), p. 2966-2972.
- [139] Michael NIAOUNAKIS. *Biopolymers : applications and trends*. William Andrew, 2015.
- [140] Elisabeta Elena TĂNASE, Maria RÂPĂ, Ovidiu POPA et al. « Biopolymers based on renewable resources-A review ». In : *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies* 18 (2014), p. 188-195.
- [141] Amar Kumar MOHANTY, Manjusri MISRA et LT DRZAL. « Sustainable biocomposites from renewable resources : opportunities and challenges in the green materials world ». In : *Journal of Polymers and the Environment* 10.1-2 (2002), p. 19-26.

- [142] Clementine M BOUTRY et al. « Fully biodegradable pressure sensor, viscoelastic behavior of PGS dielectric elastomer upon degradation ». In : *2015 IEEE SENSORS*. IEEE. 2015, p. 1-4.
- [143] Giorgio MATTANA et al. « Polylactic acid as a biodegradable material for all-solution-processed organic electronic devices ». In : *Organic Electronics* 17 (2015), p. 77-86.
- [144] B ELING, S GOGOLEWSKI et AJ PENNINGS. « Biodegradable materials of poly (l-lactic acid) : 1. Melt-spun and solution-spun fibres ». In : *Polymer* 23.11 (1982), p. 1587-1593.
- [145] G SCHMACK et al. « Biodegradable fibers of poly (L-lactide) produced by high-speed melt spinning and spin drawing ». In : *Journal of applied polymer science* 73.14 (1999), p. 2785-2797.
- [146] Daniel J SAWYER. « Bioprocessing—no longer a field of dreams ». In : *Macromolecular symposia*. T. 201. 1. Wiley Online Library. 2003, p. 271-282.
- [147] Ray E DRUMRIGHT, Patrick R GRUBER et David E HENTON. « Polylactic acid technology ». In : *Advanced materials* 12.23 (2000), p. 1841-1846.
- [148] Kyriacos A ATHANASIOU, Gabriele G NIEDERAUER et C Mauli AGRAWAL. « Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers ». In : *Biomaterials* 17.2 (1996), p. 93-102.
- [149] Bhuvanesh GUPTA, Nilesh REVAGADE et Jöns HILBORN. « Poly (lactic acid) fiber : An overview ». In : *Progress in polymer science* 32.4 (2007), p. 455-482.
- [150] Erwin TH VINK et al. « Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production ». In : *Polymer Degradation and stability* 80.3 (2003), p. 403-419.
- [151] G BOUSSATOUR et al. « Measurement of the thermal conductivity of flexible biosourced polymers using the 3-omega method ». In : *Polymer Testing* 70 (2018), p. 503-510.
- [152] Kevin LAURENT et al. « Structural and optical properties of electrodeposited ZnO thin films ». In : *Thin Solid Films* 517.2 (2008), p. 617-621.
- [153] RT GIRARD et al. « Electronic structure of ZnO (0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy ». In : *Surface Science* 373.2-3 (1997), p. 409-417.

- [154] K OZAWA et al. « Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO ». In : *Physical Review B* 68.12 (2003), p. 125417.
- [155] M REBIEN et al. « Optical properties of ZnO thin films : Ion layer gas reaction compared to sputter deposition ». In : *Applied Physics Letters* 80.19 (2002), p. 3518-3520.
- [156] Tayeb BROURI. « Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2011.
- [157] JJ DING, HX CHEN et SY MA. « The Al-doping and post-annealing treatment effects on the structural and optical properties of ZnO : Al thin films deposited on Si substrate ». In : *Applied surface science* 256.13 (2010), p. 4304-4309.
- [158] KY CHEONG, Norani MUTI et S Roy RAMANAN. « Electrical and optical studies of ZnO : Ga thin films fabricated via the sol-gel technique ». In : *Thin Solid Films* 410.1-2 (2002), p. 142-146.
- [159] J SERRANO et al. « Dependence of phonon widths on pressure and isotopic mass : ZnO ». In : *physica status solidi (b)* 235.2 (2003), p. 260-266.
- [160] Chem KLINGSHIRN. « ZnO : material, physics and applications ». In : *Chem-PhysChem* 8.6 (2007), p. 782-803.
- [161] Fei DING, Zhengwen FU et Qizong QINZ. « Electrochromic properties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition ». In : *Electrochemical and solid-state letters* 2.8 (1999), p. 418-419.
- [162] EM BACHARI et al. « Structural and optical properties of sputtered ZnO films ». In : *Thin Solid Films* 348.1-2 (1999), p. 165-172.
- [163] Y ZHOU et al. « The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets ». In : *Thin Solid Films* 447 (2004), p. 33-39.
- [164] M PURICA et al. « Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD) ». In : *Thin Solid Films* 403 (2002), p. 485-488.
- [165] JD YE et al. « MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethyl-zinc and oxygen ». In : *Applied Physics A* 81.4 (2005), p. 809-812.

- [166] BP ZHANG et al. « Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition ». In : *Thin Solid Films* 449.1-2 (2004), p. 12-19.
- [167] BJ JIN, S IM et S YI LEE. « Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition ». In : *Thin Solid Films* 366.1-2 (2000), p. 107-110.
- [168] QP WANG et al. « Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering ». In : *Optical Materials* 26.1 (2004), p. 23-26.
- [169] Y NATSUME et H SAKATA. « Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealed in H₂ after fabrication by sol-gel process ». In : *Materials Chemistry and Physics* 78.1 (2003), p. 170-176.
- [170] Sophie PEULON et Daniel LINCOT. « Mechanistic study of cathodic electro-deposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions ». In : *Journal of the Electrochemical Society* 145.3 (1998), p. 864-874.
- [171] Freya Q SCHAFER et Garry R BUETTNER. « Redox environment of the cell as viewed through the redox state of the glutathione disulfide/glutathione couple ». In : *Free radical biology and medicine* 30.11 (2001), p. 1191-1212.
- [172] Kévin LAURENT. « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique ». Thèse de doct. Université Paris-Est, 2008.
- [173] J ELIAS, R TENA-ZAERA et C LÉVY-CLÉMENT. « Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621.2 (2008), p. 171-177.
- [174] Clemens BURDA et al. « Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes ». In : *Chemical reviews* 105.4 (2005), p. 1025-1102.
- [175] Filip TUOMISTO et al. « Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO ». In : *Physical Review Letters* 91.20 (2003), p. 205502.
- [176] Tadatsugu MINAMI. « Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes ». In : *Thin Solid Films* 516.17 (2008), p. 5822-5828.

- [177] BK MEYER et al. « Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO ». In : *physica status solidi (b)* 241.2 (2004), p. 231-260.
- [178] Wilson W WENAS et al. « Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition ». In : *Journal of applied physics* 70.11 (1991), p. 7119-7123.
- [179] Y YAMAMOTO et al. « Preparation of boron-doped ZnO thin films by photo-atomic layer deposition ». In : *Solar energy materials and solar cells* 65.1-4 (2001), p. 125-132.
- [180] BJ LOKHANDE, PS PATIL et MD UPLANE. « Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique ». In : *Physica B : Condensed Matter* 302 (2001), p. 59-63.
- [181] Kun Ho KIM, Ki Cheol PARK et Dae Young MA. « Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering ». In : *Journal of Applied Physics* 81.12 (1997), p. 7764-7772.
- [182] V ASSUNCAO et al. « Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO : Ga thin-film produced by rf sputtering at room temperature ». In : *Thin Solid Films* 427.1-2 (2003), p. 401-405.
- [183] Pramod NUNES et al. « Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films ». In : *Vacuum* 64.3-4 (2002), p. 281-285.
- [184] Ü ÖZGÜR et al. « A comprehensive review of ZnO materials and devices ». In : *Journal of applied physics* 98.4 (2005), p. 11.
- [185] Suping HUANG et al. « Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod-like whiskers ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 486.1-2 (2009), p. L24-L26.
- [186] Jin-Hong LEE et Byung-Ok PARK. « Transparent conducting ZnO : Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method ». In : *Thin Solid Films* 426.1-2 (2003), p. 94-99.
- [187] RK SHUKLA et al. « Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition ». In : *Journal of crystal growth* 294.2 (2006), p. 427-431.

- [188] PP SAHAY et RK NATH. « Al-doped ZnO thin films as methanol sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 134.2 (2008), p. 654-659.
- [189] EM MKAWI et al. « The effect of dopant concentration on properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films for efficient Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells prepared by electrodeposition method ». In : *Applied Nanoscience* 5.8 (2015), p. 993-1001.
- [190] Ki-Bum KIM, Jimmy XU et Ho-Ki LYEON. *Nano-Material and Structural Engineering for Thermal Highways*. Rapp. tech. SEOUL NATIONAL UNIV (REPUBLIC OF KOREA), 2013.
- [191] Seung-Yong LEE et al. « Temperature-dependent thermal conductivities of 1D semiconducting nanowires via four-point-probe 3ω method ». In : *Nanotechnology* 24.49 (2013), p. 495202.
- [192] John T GASKINS et al. « Thermal boundary conductance across epitaxial ZnO/GaN interfaces : Assessment of phonon gas models and atomistic Green's function approaches for predicting interfacial phonon transport ». In : *arXiv preprint arXiv :1710.09525* (2017).
- [193] N. OKA et al. « Thermophysical and electrical properties of Al-doped ZnO films ». In : *Journal of Applied Physics* (2012, vol. 111, no 9, p. 093701.).
- [194] Priyanka JOOD et al. « Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties ». In : *Nano letters* 11.10 (2011), p. 4337-4342.
- [195] Nina VOGEL-SCHÄUBLE et al. « Thermal conductivity of thermoelectric Al-substituted ZnO thin films ». In : *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 7.5 (2013), p. 364-367.