



HAL
open science

Investigation des propriétés élastiques et thermiques de films nanostructurés

Asma Chargui

► **To cite this version:**

Asma Chargui. Investigation des propriétés élastiques et thermiques de films nanostructurés. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2020. Français. NNT : 2020UBFCD020 . tel-02991695

HAL Id: tel-02991695

<https://theses.hal.science/tel-02991695>

Submitted on 6 Nov 2020

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 DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

École doctorale n°37

Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de sciences pour l'ingénieur

par

ASMA CHARGUI

**Investigation des propriétés élastiques et thermiques de films
nanostructurés**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 10 juillet 2020

Composition du Jury :

MARTIN NICOLAS	Professeur, ENSMM Besançon Institut FEMTO-ST	Président
DJEMIA PHILIPPE	Professeur, Université de Paris 13 Laboratoire LSPM	Rapporteur
LE CLÉZIO EMMANUEL	Professeur, Université de Montpellier Institut IES	Rapporteur
GOMES SÉVERINE	Directrice de recherche, CNRS Institut INSA	Examinatrice
EUPHRASIE SÉBASTIEN	Maître de conférences, Université de Franche-Comté, Institut FEMTO-ST	Directeur de thèse
VAIRAC PASCAL	Professeur, ENSMM Besançon Institut FEMTO-ST	Co-directeur de thèse

Titre : Investigation des propriétés élastiques et thermiques de films nanostructurés

Mots-clés : instrumentation, films minces, ondes acoustiques de surface, SAW, thermique

Résumé :

Ces travaux de thèse visent à étudier les propriétés élastiques et thermiques des films minces microstructurés par la technique GLAD (GLancing Angle Deposition). Cette technique propose des structururations et des architectures originales favorisant la porosité et les comportements anisotropes. L'accent est mis sur les corrélations entre la forme structurale des films minces en colonnes et leurs propriétés anisotropes. Les mesures de la propagation des ondes acoustiques de surface sont effectuées avec une plateforme pompe-sonde hétérodyne femtoseconde. L'influence des différents paramètres et procédés de dépôt à la fois sur l'évolution de la structure des films minces et sur la propagation des ondes élastiques, a été étudiée. Les paramètres expérimentaux jouent un rôle fondamental sur la forme des colonnes et leur angle de croissance. Un facteur clé jouant sur

l'anisotropie des ondes élastiques de surface est la section plus ou moins elliptique des colonnes. Les simulations numériques confirment que la forme de cette section et la porosité jouent un rôle primordial sur la dispersion et la propagation anisotrope des ondes élastiques.

Des caractérisations thermiques ont également été effectuées sur les films structurés GLAD par la méthode 3ω et par la technique de thermorélectance avec le banc de mesure pompe-sonde femtoseconde. Des conductivités thermiques considérablement réduites ont été mesurées à température ambiante pour les films GLAD en W. Une anisotropie thermique, plus importante pour les films les plus épais, a été trouvée. Cette caractérisation anisotrope en termes de conductivité thermique a été reliée à la microstructuration anisotrope des films, créée lors du dépôt GLAD.

Title: Investigation des propriétés élastiques et thermiques de films nanostructurés

Keywords: instrumentation, thin films, surface acoustic waves, SAW, thermal

Abstract:

This PhD aims at studying the elastic and thermal properties of microstructured thin films deposited by the GLAD technique (GLancing Angle Deposition). This technique leads to original structures and architectures promoting porosity and anisotropic behaviors. Emphasis is put on the correlations between the structural shape of columnar thin films and their anisotropic properties. The measurements of the acoustic waves propagation are performed with a femtosecond heterodyne pump probe setup. The influence of some parameters and deposition methods both on the evolution of thin films structures and propagation of surface acoustic waves as studied. The experimental parameters play a key-role on the shape of the columns and their angle of inclination. The ellipticity of the column cross-

sections is a key factor on the anisotropy of the surface acoustic waves. Numerical simulations confirm that the shape of this section and the porosity play a primary role in the dispersion and the anisotropic propagation of elastic waves.

Thermal characterization as also carried out on GLAD microstructured films by the 3ω method and by the thermoreflectance technique with the femtosecond pump probe setup. Considerably reduced thermal conductivities were measured at room temperature for GLAD W films. A thermal anisotropy, more important for thicker films, was found. This anisotropic characterization in terms of thermal conductivity was linked to the anisotropic structuring of the films, created during GLAD deposition.

*"Tu n'es plus là où tu étais,
mais tu es partout là où je suis."*

- Victor Hugo

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse est le fruit d'une collaboration d'équipe et je souhaite rendre hommage et exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et à son aboutissement.

Mes premiers remerciements s'adressent aux membres de mon jury : M. Nicolas Martin, président du jury, M. Philippe Djemia et M. Emmanuel Le Clézio, rapporteurs et Mme Séverine Gomes, examinatrice. Je remercie tous les membres du jury pour les remarques avisées et les discussions constructives.

Je tiens maintenant à exprimer toute ma gratitude envers mon directeur de thèse, Sébastien Euphrasie, et mon co-directeur, Pascal Vairac, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe et pour avoir suivi avec intérêt ce travail. Je tiens à les remercier pour leurs conseils précieux et pour avoir mis à ma disposition tout le nécessaire pour mener à bien ce travail.

En plus de mes encadrants, j'ai eu autour de moi une équipe formidable qui s'est investie sans compter et m'a accompagné tout au long de la thèse. En particulier, j'adresse mes remerciements à Alexis Mosset qui s'est investi très largement dans cette thèse. Je le remercie d'abord pour sa large contribution pour la partie expérimentale, sa disponibilité, ses conseils avisés et son solide soutien à chaque moment de la thèse. Je remercie aussi Nicolas Martin et Raya El Beainou pour la fabrication des échantillons GLAD et pour les nombreux échanges très intéressants sur ces films. Je les remercie pour leur disponibilité, leur réactivité face à mes questions et requêtes, quelles qu'elles soient. Je remercie aussi Etienne Coffy qui m'a aidé à prendre en main le banc de mesure pompe-sonde, merci pour ses conseils et sa disponibilité.

Je tiens à remercier les membres de la centrale de technologie MIMENTO pour leur accueil, leurs compétences et connaissances qu'ils n'ont pas hésité à me transmettre, leur aide et leur disponibilité. En particulier, je remercie Laurent Robert, Cyril Millon et Roland Salut.

Je remercie le directeur de l'Institut FEMTO-ST, Laurent Larger, et les directeurs successifs du département Micro Nano Sciences et Systèmes (MN2S), Wilfrid Boireau et Vincent Laude, pour m'avoir accueilli au sein de cette entité de recherche. De la même façon, j'adresse mes remerciements à la directrice de l'école doctorale ED SPIM, Thérèse Leblois, ainsi qu'à Alika Rossetti qui s'investissent et veillent constamment au bon déroulement de la thèse. Mes sincères remerciements vont à l'équipe administrative, en particulier à Ayoko Afanou, Jocelyne Renaut, Joëlle Berthelot et Mireille Schwaar pour leur gentillesse et leur aide administrative indispensable.

Un grand merci à l'équipe Phononique et Microscopies et plus largement aux membres du département MN2S qui, par leurs présences, leurs conseils, leurs aides, leurs encouragements, ont contribué à rendre agréable et bénéfique le quotidien de l'aventure de la thèse. Un merci tout particulier à Sarah Benchabane, Vincent Laude et Patrice Salzenstein.

J'ai beaucoup appris des différentes rencontres durant ce long parcours et j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont croisé ma route et avec qui il faisait bon vivre et discuter tout au long de cette folle épopée. Je n'oublie évidemment pas l'exceptionnel Jean Marc Cote, tant de qualités humaines dans une seule personne.

Enfin, parce que ma vie n'aurait pas la même saveur sans mes proches, je tiens à les remercier ici. Tout d'abord, une pensée spéciale à Laëtitia Raguin, amie et collègue de bureau, dont le soutien s'est avéré inestimable. Merci aussi à Raya, Sheler, Julien "JujU", Amina, Ahlem, Johnny, Maya, Marie, Julio, Claude, Fernando, Alexis C, Phong, Etienne, Gautier, Khouloud, Anurupa, Sine, Faiz, Yosri, Benoit, Vincent P et Sébastien A. Merci aussi à Françoise Vergnon pour son accueil et sa bienveillance.

Sans oublier de dire un grand merci à toute ma famille pour leur affection, leur générosité, et l'éducation qu'ils m'ont données.

SOMMAIRE

Remerciements	vii
Introduction générale	1
1 Nanostructuration des matériaux par la technique GLAD	5
1.1 Introduction	5
1.2 Principe du dépôt de films minces en incidence oblique	6
1.2.1 Dépôt par pulvérisation	6
1.2.2 Dépôt en incidence oblique GLAD	6
1.2.3 Microstructuration des films GLAD	7
1.3 Propriétés des films GLAD	10
1.3.1 Propriétés structurales	10
1.3.2 Propriétés physiques	14
1.4 Applications des films GLAD	18
1.4.1 Énergies et détections	18
1.4.2 Domaine de l'optique	21
1.5 Conclusion	23
2 Propriétés élastiques des films GLAD	25
2.1 Introduction	25
2.2 Généralités sur les ondes élastiques	26
2.2.1 Équations d'élasticité	27
2.2.2 Ondes acoustiques de surface	30
2.3 Acoustique picoseconde	32
2.3.1 Génération et détection optiques	32
2.3.2 Technique picoseconde	33
2.3.2.1 Principe pompe-sonde	33
2.3.2.2 Méthodes d'échantillonnage	34
2.3.2.3 Banc pompe-sonde hétérodyne	36
2.3.2.4 Exemples de caractérisations	37

2.4	Propagation des ondes élastiques à la surface de films GLAD	41
2.4.1	Corrélation entre la microstructuration et l'anisotropie	42
2.4.1.1	Présentation des échantillons et visualisation MEB	42
2.4.1.2	Mesures pompe-sonde	44
2.4.1.3	Validation avec d'autres métaux	48
2.4.2	Étude numérique	50
2.4.2.1	Modèle avec film homogène	51
2.4.2.2	Paramètres d'influence sur l'anisotropie	53
2.4.2.3	Modèles avec structure plus complexe	57
2.5	Autres paramètres influents sur l'anisotropie	60
2.5.1	Angle de dépôt	60
2.5.2	Épaisseur de dépôt	64
2.5.3	Pression de dépôt	68
2.5.4	Co-déposition GLAD	72
2.5.5	Substrat structuré	77
2.6	Conclusion	81
3	Propriétés thermiques des films GLAD	85
3.1	Introduction	85
3.2	Transport thermique et sa caractérisation	86
3.2.1	Transfert de chaleur	86
3.2.2	Méthodes expérimentales pour la mesure de la conductivité thermique	90
3.2.2.1	Méthodes optiques	90
3.2.2.2	Méthodes électriques	93
3.3	Mesure de la conductivité thermique par la méthode 3ω	96
3.3.1	Théorie de la méthode 3ω	97
3.3.1.1	Solution analytique	99
3.3.1.2	Limites du régime linéaire	102
3.3.1.3	Approximation de film mince	103
3.3.2	Étapes expérimentales	106
3.3.3	Validation de la méthode sur des échantillons de test	113
3.4	Application de la méthode 3ω pour les films GLAD	118
3.4.1	Mesure de la conductivité thermique	118
3.4.2	Anisotropie thermique par la méthode 3ω	125

3.4.2.1	Principe de mesure	126
3.4.2.2	Étude numérique	127
3.4.2.3	Mesures expérimentales	130
3.5	Application de la méthode de thermoréfectance pompe-sonde	136
3.5.1	Film de tungstène GLAD 0°	137
3.5.2	Film de tungstène GLAD 80°	141
3.6	Conclusion	143
	Conclusion générale	147

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours des dernières décennies, la science et l'ingénierie des matériaux est devenue un thème central dans pratiquement tous les domaines des sciences appliquées. L'un des domaines d'étude qui a grandement contribué à ce développement a été l'ingénierie de surface. Cette discipline poursuit la modification des propriétés physiques et chimiques des matériaux à travers des processus de fonctionnalisation des surfaces, grâce auxquels il est possible de leur conférer des propriétés exceptionnelles pour une utilisation dans des applications à fort impact technologique et industriel.

Quelles que soient les propriétés associées à la composition chimique d'un matériau, les propriétés des films minces dépendent fortement de leur morphologie et de leur structuration. Ainsi, et en raison de son importance technologique, une partie de l'effort de recherche dans ce domaine se concentre sur le développement de techniques de fabrication qui permettent un contrôle des propriétés physiques des couches minces, des surfaces et la production de comportements anisotropes afin d'obtenir de la multifonctionnalité au sein du même matériau [1, 2]. Parmi ces techniques, la croissance sous incidence oblique, également connue sous le nom de dépôt GLAD (GLancing Angle Deposition) [3] est développée. Cette technique propose des structurations et des architectures originales favorisant la porosité et les comportements anisotropes, suscitant alors l'intérêt de nombreux chercheurs [4]. Cette méthode consiste à élaborer un revêtement sous incidence oblique sur un substrat fixe ou mobile. En contrôlant la direction de croissance des films, il devient alors possible de leur donner une architecture particulière. La concurrence entre une mobilité limitée des adatoms de surface et des effets d'ombrage extrêmes, joue un rôle critique dans l'évolution de la structure en colonnes des films GLAD [5].

Des études approfondies de la corrélation entre la structure d'un film et les paramètres de dépôt ont été menées au cours des cinq dernières décennies. De la compréhension de la formation des films, s'ensuit la possibilité d'une ingénierie microstructurale et nanostructurale afin de concevoir un matériau pour des applications technologiques spécifiques [6]. Cela a conduit au développement et au raffinement de modèles de zone de structure SZM qui catégorisent systématiquement l'évolution structurale auto-organisée pendant le dépôt physique en phase vapeur (PVD) en fonction des paramètres de croissance du film [6]. Les propriétés du film étant très sensibles à la microstructuration, il est donc possible de contrôler soigneusement de nombreuses caractéristiques physiques du film déposé en utilisant la technologie GLAD. Ces propriétés peuvent souvent être ajustées sur une très large gamme, et de nouveaux effets physiques non observés dans les revêtements conventionnels peuvent également être obtenus. Bien que certaines propriétés puissent être reproductibles, il n'existe pas de "valeurs de manuel" pour les propriétés des films GLAD, car les caractéristiques exactes dépendent de manière sensible des conditions

expérimentales spécifiques utilisées pendant la fabrication. La caractérisation des films fait donc partie intégrante de la recherche et du développement de la technique GLAD, nécessaire pour quantifier les performances des films, déterminer l'effet des variables de processus sur les propriétés des films, ainsi qu'optimiser et surveiller la fabrication des films. Cependant, certains défis scientifiques et technologiques restent à résoudre, tels que l'accordabilité des caractéristiques anisotropes et la compréhension des corrélations entre les structures créées et la propagation des ondes élastiques, des électrons, des ions ou de la température à travers ces couches minces structurées. Il a été généralement souligné que le contrôle des mécanismes de transport dans les solides influence grandement les applications résultantes dans les dispositifs utilisés comme les systèmes BAW et SAW (bulk and surface acoustic wave), les semi-conducteurs ou encore les capteurs de gaz [7].

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe Phononique et Microscopies du département de recherche Micro Nano Sciences et Systèmes de l'Institut FEMTO-ST. Elle s'est appuyée sur l'expertise et le savoir-faire du groupe pour les différentes thématiques de la thèse. En particulier, l'instrumentation et les techniques expérimentales développées au sein du groupe pour la génération et observation des ondes acoustiques et le transport de chaleur.

Cette thèse a comme objectif d'étudier les modifications qu'entraînent la structuration des matériaux à l'échelle micrométrique au travers de films GLAD et de comprendre les comportements particuliers de ces films que ce soit d'un point de vue acoustique (ondes élastiques), thermiques ou électriques. On peut ainsi moduler la vitesse des ondes élastiques (et les rendre anisotropes) ainsi que les conceptions thermique et électrique. De plus, les conditions de croissance peuvent fortement influencer certaines caractéristiques et la structure finale des films minces déposés. Ces paramètres expérimentaux restreignent certaines propriétés réalisables des films minces. Ils doivent encore être explorés, en particulier dans la technique GLAD où les mécanismes de croissance peuvent largement différer par rapport à la pulvérisation conventionnelle. On s'intéresse plus particulièrement à étudier des films de tungstène. Ce choix est dû à sa capacité à produire une structure en colonnes avec des morphologies ajustables en fonction du temps de dépôt et des conditions de pulvérisation. Une large gamme d'applications technologiques des films de tungstène, par exemple, les couches d'interconnexion semi-conductrices comme barrières de diffusion [8], les miroirs à rayons X [9], le champ de rayons X comme couche absorbante [10] ou l'ionisation de champ [11], nous a motivés à faire une étude où la morphologie et la porosité des films minces de tungstène peuvent être adaptées.

Dans un premier temps, l'effet de la technique GLAD sur les morphologies de surface des films et la propagation des ondes élastiques est développé. Un banc optique pompe-sonde hétérodyne femtoseconde développé en collaboration avec le Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), sera utilisé pour la caractérisation de la propagation des ondes élastiques dans le domaine du gigaHertz de l'ensemble des films. La compréhension de l'influence de la microstructuration sur la propagation est appuyée par une étude numérique. Lors de la phase d'élaboration, la croissance des films GLAD est influencée par différents paramètres expérimentaux. Certains paramètres clés du

mécanisme de croissance tels que la nature du matériau, l'angle d'inclinaison du porte-substrat, l'épaisseur du film, la pression d'argon, la co-déposition ou la structuration du substrat ont été pris en compte pour étudier leurs influences sur l'évolution de la structure des films et sur la propagation des ondes élastiques. Cette étude donnera un meilleur aperçu de la relation entre le comportement anisotrope des propriétés structurales et élastiques résultantes.

Le deuxième objectif est d'étudier les propriétés thermiques des films GLAD et de relier la conductivité thermique et électrique dans ces couches structurées. De telles investigations nécessitent la compréhension des phénomènes de propagation de la chaleur et des porteurs de charges dans ces milieux. Les matériaux nanostructurés, peuvent avoir une conductivité thermique considérablement réduite par rapport aux valeurs en massif correspondantes, et sont ainsi devenus des candidats prometteurs dans la recherche de matériaux thermoélectriques à haut rendement [12]. L'intérêt croissant pour la conductivité thermique des films minces coïncide avec les progrès de la technologie de micro-fabrication et des techniques de mesure. Les mesures de la conductivité thermique des films minces et des films nanostructurés se sont révélées très difficiles, et les méthodes conventionnelles pour les matériaux massifs peuvent ne pas s'appliquer à ces films. De nouvelles techniques de mesure des propriétés thermophysiques en couches minces ont été rapportées. Parmi ces méthodes, la méthode 3ω [13], développée par Cahill *et al.* à la fin des années 1980. Elle a été largement utilisée pour étudier l'anisotropie thermique des films et des matériaux nanostructurés [14, 15]. D'autres méthodes optiques ont également été développées. La méthode pompe-sonde est aussi largement utilisée pour la caractérisation thermique des couches minces. Elle peut également être configurée pour mesurer les propriétés de transport thermique anisotrope [16]. Des structures colonnaires inclinées à base de tungstène ont été élaborées de manière à favoriser la formation d'une architecture poreuse présentant une géométrie anisotrope. La conductivité thermique dans les trois directions du plan sera déterminée en fonction des caractéristiques structurales des films.

Ce manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres distincts décrits brièvement ci-dessous.

Le premier chapitre débute par une synthèse bibliographique sur la technique GLAD. Les propriétés structurales et physiques seront présentées par la suite. Une description de certaines applications les plus remarquables et des nouveaux dispositifs qui incorporent des films GLAD, sera abordée en fin de chapitre.

Dans le deuxième chapitre, un état de l'art focalisé sur les notions fondamentales et la terminologie utilisées pour décrire la propagation des ondes élastiques, puis sur l'acoustique picoseconde, est premièrement réalisé. La deuxième partie est dédiée à l'étude de l'influence des processus de croissance GLAD, qui permettent de produire différentes morphologies en surface, sur la dispersion des ondes de surface. On s'intéresse à étudier l'influence de la nature du matériau sur la croissance anisotrope et les propriétés physiques résultantes. La dernière partie concerne l'influence des différents paramètres de dépôt sur la croissance des films GLAD afin de comprendre le mécanisme de croissance et faire la liaison entre les propriétés structurales et les propriétés élastiques.

Le dernier chapitre développe les résultats de caractérisation thermique obtenus d'une part avec la technique 3ω et d'autre part avec la méthode de thermoréfectance pompe-sonde hétérododyne femtoseconde. Le début est consacré à des rappels et des généralités sur le transport thermique. On s'intéresse par la suite à présenter la technique 3ω . Cette méthode nécessite la réalisation de lignes métalliques sur la surface des films GLAD. On présente par la suite les résultats expérimentaux obtenus pour la détermination de la conductivité thermique des films tungstène GLAD à structure colonnaire pour deux angles de dépôt $\alpha = 0$ et 80° et à différentes épaisseurs. Dans une dernière partie, on présentera les premiers résultats de caractérisations thermiques obtenus avec le banc de thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde.

En conclusion, un bilan de l'ensemble des résultats obtenus est présenté, ainsi que les potentielles perspectives que ce travail laisse entrevoir.

NANOSTRUCTURATION DES MATÉRIAUX PAR LA TECHNIQUE GLAD

1.1/ INTRODUCTION

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour le dépôt en couches minces. Parmi les méthodes PVD existantes, on peut citer : la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide, l'ablation laser pulsé (PLD) ou le dépôt par arc électrique. Les procédés PVD peuvent être utilisés pour déposer des films de nombreux matériaux et de différentes natures.

Pendant la croissance des films minces conventionnels, le substrat est positionné de manière à faire face directement aux particules incidentes de matériau. Ainsi le substrat est perpendiculaire au flux incident. Cependant, la modification de l'angle de dépôt permet un degré de liberté supplémentaire, ce qui a un impact sur la morphologie du film et ses caractéristiques. La méthodologie de dépôt à cet égard, où le flux d'atomes de matériau entrant atteint la surface du substrat avec un angle oblique est appelée dépôt en incidence oblique. En général, pour les dépôts sous incidence oblique, le terme OAD (Oblique Angle Deposition) ou d'autres alternatives sont largement utilisées telles que le dépôt GLAD (GLancing Angle Deposition) et le dépôt balistique [17, 18, 19]. Ces modes de dépôt dépendent fortement de la directionnalité des atomes de flux. Ils sont tous associés dans la littérature au dépôt physique en phase vapeur (PVD) de films minces préparés par pulvérisation ou évaporation [3].

Dans ce travail, le dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering) sera utilisé pour le dépôt sous angle d'incidence oblique en utilisant la technique GLAD pour l'ensemble des échantillons à étudier. Dans ce chapitre, on s'attache dans un premier temps à introduire le principe de la pulvérisation. Par la suite, on s'intéresse à détailler le processus de croissance GLAD conduisant à la formation de morphologies complexes. Une attention particulière est portée aux propriétés morphologiques des nanostructures susceptibles d'influencer par la suite sur les propriétés physiques. L'intérêt croissant manifesté pour ces films est une conséquence directe de leur morphologie unique, qui a favorisé le développement de nouvelles applications et de dispositifs dotés de fonction-

nalités spécifiques. Une description de certaines des applications les plus remarquables et des nouveaux dispositifs qui incorporent des films minces GLAD, sera présentée à la fin de ce chapitre.

1.2/ PRINCIPE DU DÉPÔT DE FILMS MINCES EN INCIDENCE OBLIQUE

1.2.1/ DÉPÔT PAR PULVÉRISATION

La méthode de pulvérisation consiste à bombarder une surface solide par des particules énergétiques, en général des ions d'argon pour générer mécaniquement de la vapeur. Une différence de potentiel est appliquée entre la cathode (la cible) et l'anode (le substrat) dans une enceinte sous vide contenant un gaz plasmagène. Cette différence de potentiel initie un plasma entre la cathode et l'anode qui sera ensuite auto-entretenu. Sous l'effet du champ électrique, les ions positifs créés sont accélérés et attirés par la cible, polarisée négativement, et entrent en collision avec cette dernière. La matière pulvérisée sous forme atomique, est transportée en phase gazeuse et vient se condenser sur le substrat pour former des revêtements [20]. L'avantage de cette méthode est la grande variété des matériaux à déposer, qui peuvent être des métaux, des alliages ou des oxydes [21, 22]. D'autres avantages sont aussi la bonne adhésion de la couche au substrat, la grande maîtrise des épaisseurs et l'uniformité des dépôts [23]. La plus grande majorité des études portant sur les dépôts PVD concerne le lien entre les conditions opératoires et les microstructures obtenues sous incidence normale. Le modèle de Thornton [24] prédit qualitativement la structure des films. Il est couramment utilisé en raison des paramètres expérimentaux simples qu'il fait intervenir. C'est un modèle de classification structural appelé aussi modèle de zone de structure (Structure Zone Model SZM), qui permet de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration : la pression et la température. Comme le montre la figure 1.1, différentes structures allant de gros grains à de fines colonnes, peuvent être obtenues. Ce modèle relie les mécanismes de croissance aux conditions de dépôt, qui sont des paramètres clefs afin d'obtenir différentes zones structurales.

Dès 1959, Young et Kowal [25] ainsi que Smith [26] ont montré l'intérêt que présente l'architecture des films. Depuis, l'étude de l'influence de l'angle d'incidence du flux de particules sur la microstructuration commence à apparaître dans la littérature [26, 27]. Et les films micro et nanostructurés sont devenus de plus en plus importants pour les industries de la microélectronique et de la photonique [28].

1.2.2/ DÉPÔT EN INCIDENCE OBLIQUE GLAD

En 1997, Robbie et Brett [3] ont introduit pour la première fois le terme GLAD (GLancing Angle Deposition). À partir de ce moment, les films réalisés sous incidence inclinée et avec un substrat fixe ou mobile (en rotation) ont commencé à être largement étudiés. La

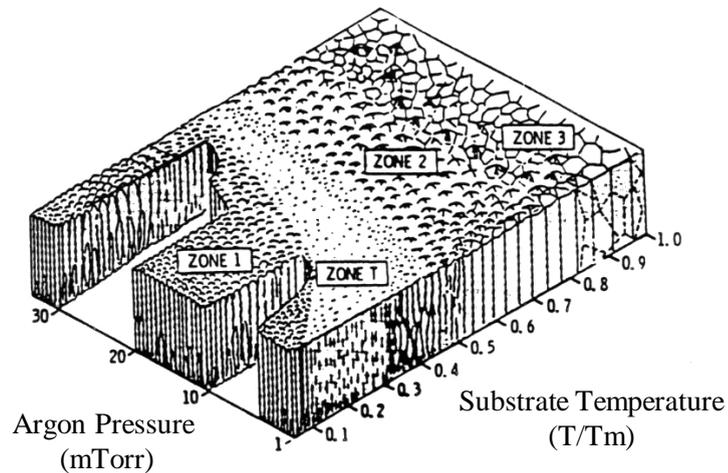


FIGURE 1.1 – Modèle structural (SZM) de couche en fonction de la température et de la pression d'argon d'après Thornton [24]. T : température du substrat (K) et T_m : température de fusion du solide déposé (K).

technique GLAD est une méthode particulière où le dépôt de films minces PVD s'effectue en orientant le substrat d'un angle α , par rapport à la direction des espèces pulvérisées. L'orientation du substrat est définie en fonction de la rotation de deux angles définis dans la figure 1.2. La rotation α dans le plan de la normale peut prendre des valeurs comprises entre -90° et $+90^\circ$. Cette rotation permet d'envisager des constructions bidimensionnelles. La rotation ϕ du substrat autour de son axe normal peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 360° dans les deux sens (horaire et anti-horaire). Elle correspond à l'angle azimutal qui permet de contrôler l'aspect tridimensionnel des architectures.

1.2.3/ MICROSTRUCTURATION DES FILMS GLAD

Deux mécanismes ont un impact sur la croissance du film à toutes les étapes. Le premier est la diffusion de surface, qui permet le transport d'adatoms et affecte fortement la dynamique de nucléation et la formation des colonnes. Le deuxième mécanisme est l'effet d'ombrage qui est un effet purement balistique par lequel des éléments à la surface interceptent les particules de vapeur incidentes et projettent des ombres en ligne de vue sur les régions adjacentes [5].

– EFFETS D'OMBRAGE ET DIFFUSION DE SURFACE

Au début du dépôt GLAD, les atomes entrent en contact avec le substrat. Ils se rassemblent pour former de petits îlots de matière appelés germes de croissance, sur lesquels viennent croître par la suite les futures structures (figure 1.3). La répartition des germes s'effectue de manière aléatoire mais la croissance dépend entre autres, de l'état

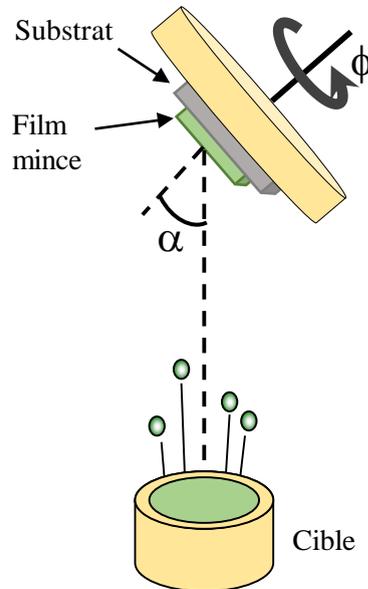


FIGURE 1.2 – Principe de la technique de dépôt par GLAD (GLancing Angle Deposition).

de surface du substrat sur lequel on dépose la couche mince. Tout défaut dans cet état de surface augmente la rugosité finale du film déposé [29]. En suivant la progression du dépôt, les germes de croissance arrivent avec une incidence différente de la normale au substrat. Les sites de nucléation interceptent ce flux de particules. Ainsi un effet d'ombrage se produit et favorise la croissance colonnaire dans la direction du flux de vapeur incident [30, 31]. Les colonnes les plus grandes ont plus de chance de croître augmentant de ce fait l'effet d'ombrage. Ceci induit une anisotropie structurale des dépôts GLAD [32]. Les colonnes obtenues sont inclinées d'un angle β par rapport à la normale au substrat différent de l'angle α d'incidence.

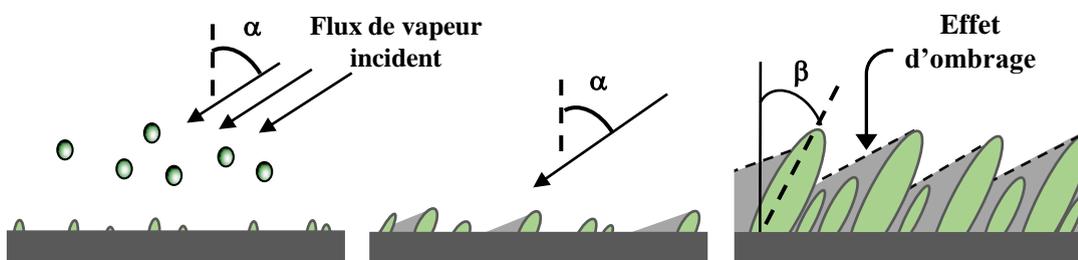


FIGURE 1.3 – Influence de l'effet d'ombrage sur la structuration du film GLAD.

Alors que la morphologie colonnaire globale change continuellement pendant le dépôt du film, ces colonnes sont également soumises aux effets de la diffusion des adatoms en surface. Les adatoms sont des atomes hautement énergétiques qui sautent périodiquement entre les sites de surface à faible énergie, perdant de l'énergie à chaque saut et diminuant leur énergie jusqu'à un point où l'atome peut se chimisorber avec la sur-

face, diffuser dans la structure en vrac ou se désorber complètement. Ce saut aléatoire est régi par l'énergie de l'adatome ainsi que par les conditions de surface telles que la température et l'énergie de liaison du voisin le plus proche [33]. La diffusion augmente donc avec la température. Via ce mécanisme, les adatoms vont coalescer et s'associer entre eux au cours du dépôt pour former des paires puis des agrégats. Le processus d'assemblage de ces adatoms est appelé nucléation.

La technique GLAD nécessite que la diffusion de surface soit insuffisante pour permettre aux adatoms de combler l'ombrage créé par les structures colonnaires au cours du dépôt. La température du substrat augmente pendant le dépôt GLAD ce qui favorise la diffusion. De nombreuses études ont été menées sur la capacité à contrôler la température du substrat pendant le dépôt [34].

– MORPHOLOGIE DES MICROSTRUCTURES

La technique GLAD est une approche originale pour la structuration de films minces. Certaines architectures complexes peuvent être produites par cette technique avec une large variété de matériaux. Différentes géométries peuvent être atteintes grâce à cette technique. Les structures de base sont représentées à la figure 1.4, classées en trois types en fonction de la variation des angles α et ϕ pendant la phase du dépôt. Lorsque le substrat est incliné avec un angle d'incidence α fixe et différent de zéro, et qu'il reste immobile pendant tout le dépôt ($\phi = 0^\circ$), alors le film est constitué de colonnes inclinées (figure 1.4 (a)). Ces colonnes vont croître avec un angle β et l'effet d'ombrage se déroule dans une direction unique. Cependant, dans les premiers stades, il a été montré que la croissance est perpendiculaire à la surface du substrat [35, 36]. Ce type de nanostructuration a déjà été appliqué pour différents métaux tels que le fer [37], le germanium [38], le chrome [39], le cobalt [40], le nickel [41, 42] et aussi que pour des oxydes tels que l'oxyde de tungstène (WO_3) [43], l'oxyde de titane (TiO_2) [44] et l'oxyde de zirconium (ZrO_2) [45].

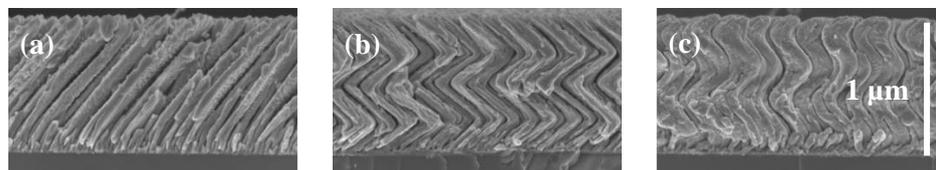


FIGURE 1.4 – Structures réalisées par la technique GLAD (a) Structure colonnaire inclinée, (b) Structure en zigzag, (c) Structure spirale [46].

Pour obtenir des nanostructures bidimensionnelles de forme zigzag (cf. figure 1.4 (b)), l'angle d'incidence α varie pendant le dépôt. Pour obtenir des zigzags symétriques, il faut une variation périodique de $+\alpha$ à $-\alpha$, en fonction du nombre de zigzags souhaité et l'angle azimutal ϕ reste constant [47].

Enfin, en appliquant une vitesse de rotation non nulle, des structures 3D telles que des spirales peuvent être générées (cf. figure 1.4 (c)). Ces structures peuvent être réalisées de manières différentes. Toutefois, pour créer des spirales continues, la variation de l'angle doit être constante, comme observé dans les films MgF_2 de Robbie [48]. Les

dimensions et les tailles de ces formes peuvent également être modifiées en ajustant les paramètres pertinents du processus du dépôt tels que la pression de dépôt, l'angle d'incidence des particules, la vitesse de rotation du substrat et les caractéristiques initiales du substrat (température, rugosité, structuration). L'originalité de ces films minces structurés est la possibilité de modifier leurs propriétés physiques et mécaniques par rapport aux films conventionnels déposés en incidence normale.

1.3/ PROPRIÉTÉS DES FILMS GLAD

Les propriétés du film étant très sensibles à la microstructure colonnaire, il est donc possible de contrôler soigneusement de nombreuses caractéristiques physiques du film déposé en utilisant la technologie GLAD. Ces propriétés peuvent souvent être réglées sur une très large gamme, et de nouveaux effets physiques non visibles dans les dépôts conventionnels peuvent également être réalisés. De nombreuses propriétés des films GLAD ont été étudiées, notamment les caractéristiques structurales, la densité, la surface, la structure des pores, la cristallinité du film et sur les caractéristiques physiques telles que les propriétés électriques, thermiques, mécaniques et optiques [49, 50, 51, 52].

1.3.1/ PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Le développement de nanostructures inclinées est la caractéristique morphologique la plus typique des couches minces GLAD. Cependant, d'autres caractéristiques microstructurales pertinentes telles que la structuration de surface, la rugosité, la porosité sont indispensables afin d'étudier les caractéristiques de ces films.

– GÉOMÉTRIES ET EFFETS D'OMBRAGE

Afin de prévoir la géométrie des microcolonnes inclinées par GLAD, plusieurs équations analytiques plus ou moins sophistiquées ont été proposées dans la littérature fournissant différentes relations prédictives entre l'angle de dépôt α et l'angle d'inclinaison des colonnes β (qui est toujours inférieur à α). La plus ancienne et la plus simple d'entre elles est la règle empirique des tangentes proposée par Nieuwenhuizen et Haanstra, qui relie les deux angles α et β [53] selon :

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta. \quad (1.1)$$

Cependant, cette première règle n'est pas dérivée d'un modèle physique et elle n'est validée par l'expérience que pour des angles d'incidence α inférieurs à 40–50° [54, 55]. En conséquence, plusieurs modèles alternatifs ont été rapportés, chacun essayant de fournir une description plus fidèle des mécanismes de croissance et une estimation plus précise. Dans une analyse géométrique de l'observation intercolonne, Tait *et al.* ont proposé une autre règle plus pertinente basée sur un modèle purement balistique [27] :

$$\beta = \alpha - \sin^{-1}\left(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}\right). \quad (1.2)$$

Toutefois, ces règles constituent une bonne approximation au premier ordre de l'évolution de l'angle β , mais plusieurs paramètres peuvent influencer la croissance des colonnes et par la suite conforter la pertinence de ces lois. Parmi ces paramètres, la température du substrat [56], la vitesse de dépôt [57], la pression de dépôt [58] et la nature des matériaux [59] ont un effet sur l'inclinaison des colonnes.

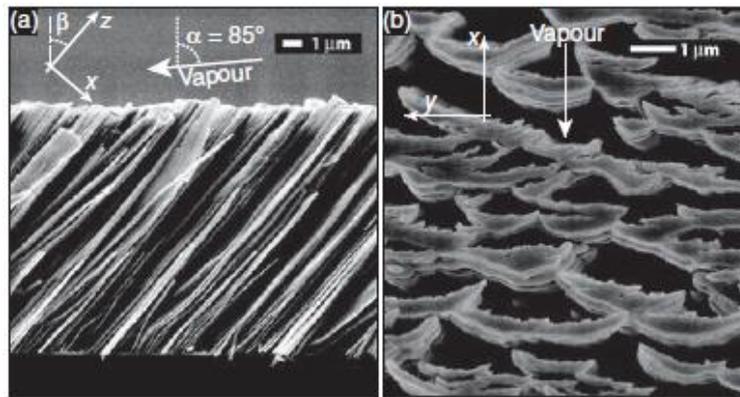


FIGURE 1.5 – Images MEB d'un film de TiO_2 obtenu par GLAD pour un angle de dépôt $\alpha = 85^\circ$, vues (a) en coupe et (b) de dessus, illustrant l'asymétrie microstructurale. L'absence d'ombrage dans la direction transversale (direction y) conduit à un allongement prononcé de la section transversale de la colonne qui se déploie donc en une forme elliptique pendant la croissance de la colonne [28].

Le mécanisme d'ombrage balistique est critique pour structurer la formation des colonnes inclinées pendant la croissance de films GLAD. Cet effet n'agit que le long de la direction du flux incident. Selon la direction transversale à ce flux, il n'y a pas d'ombrage.

On observe alors un évasement elliptique de la section des colonnes comme cela a pu être montré pour le film de TiO_2 déposé à $\alpha = 85^\circ$ (Figure 1.5) [28]. Le long de la direction x , l'ombrage balistique maintient la séparation intercolonne et la largeur de la colonne est contrôlée. Cependant, la colonne peut croître le long de la direction y , conduisant à un allongement de la section transversale de la colonne. Cette asymétrie génère par la suite une anisotropie structurale. On peut alors définir deux directions des colonnes : x la direction du flux de matière et y la direction perpendiculaire au flux de matière. Cette anisotropie structurale prononcée se reflète dans les caractéristiques du film, et de nombreuses propriétés physiques présentent une anisotropie associée [47, 60].

Il est possible de contrôler l'effet d'ombrage de surface afin d'obtenir des morphologies et des propriétés de couche spécifiques. Ce mécanisme peut dépendre des matériaux pulvérisés, du substrat et des conditions de dépôt [28]. Ainsi, la formation de nanocolonnes par effet d'ombrage sera plus ou moins rapide selon les matériaux [61]. Pour les espèces dont la diffusion de surface est importante, l'effet d'ombrage sera moins important [6]. Des algorithmes avancés de mouvement du substrat ont été conçus pour fournir des effets d'ombrage 2D par des rotations contrôlées. Des mouvements tels que ceux de la méthode Phi-sweep [62] et la rotation continue du substrat [63] peuvent être utilisés

pour diminuer l'élargissement au sommet des colonnes déposées. De même, des mouvements tels que ceux de la technique SBD (Serial BiDeposition) [64] peuvent être utilisés pour maximiser l'effet d'ombrage et l'asymétrie structurale, améliorant ainsi l'anisotropie des propriétés physiques.

– RUGOSITÉ DE SURFACE

La structuration de surface des films GLAD déposés génère une topographie particulière caractérisée par une rugosité de surface élevée. L'analyse de surface de ces films minces par microscopie à force atomique (AFM) révèle que la rugosité de surface RMS (Root Mean Square) augmente avec l'angle de dépôt α et avec l'épaisseur des films [65, 66]. Lors du dépôt, le diamètre des nanocolonnes augmente avec leur longueur dans un processus concurrentiel, dans lequel la croissance de certaines nanocolonnes l'emporte sur celle d'autres. L'élargissement progressif de nanocolonnes avec l'épaisseur du film a été systématiquement analysé dans le contexte de la théorie de la croissance dynamique de la croissance de surface [67, 68]. Une analyse de l'évolution des microstructures de surface et de la rugosité en fonction du temps de dépôt (c'est à dire de l'épaisseur " t " du film mince) donne une loi approximative : $w_s \sim t^p$, avec w_s la rugosité RMS et p l'exposant de croissance, paramètre dont la valeur dépend des mécanismes dominants régissant la croissance du film. La technique la plus couramment utilisée implique une estimation manuelle de w_s à partir d'images MEB ou AFM [69, 70]. L'identification manuelle des bords des colonnes devient subjective et différents observateurs peuvent facilement mesurer différentes valeurs de w_s à partir de la même image MEB. Cela introduit des erreurs systématiques dans la mesure qui rendent difficile la détermination absolue des valeurs de p . Plusieurs chercheurs se sont ainsi tournés vers l'analyse d'images informatisée pour améliorer l'objectivité et la précision de la mesure [71, 72, 73]. Bien que le traitement automatisé permette une analyse plus systématique, il reste important de documenter correctement chaque étape d'analyse car la valeur p finale est sensible à l'algorithme utilisé.

– DENSITÉ DU FILM

Bien que le traitement traditionnel des couches minces donne un dépôt dense, le dépôt GLAD exploite les microstructures produites caractéristiques des dépôts obliques pour créer de nouvelles morphologies de films poreux avec des propriétés physiques ajustables. Par rapport aux valeurs du matériau massif, la densité globale d'un film GLAD peut être considérablement réduite car une grande partie du film est occupée par des régions de vide. Le contrôle de la formation de ce vide dans la microstructure est l'un des principaux aspects fondamentaux de la technologie GLAD. Il permet de régler en continu la densité du film à partir de valeurs proches du matériau massif (à faible α), jusqu'à un film hautement poreux constitué de nanostructures colonnaires isolées sous une incidence de vapeur $\alpha > 85^\circ$. L'espacement intercolonne et la densité des colonnes ont été systématiquement étudiés dans un certain nombre d'études, en utilisant une analyse MEB ou AFM et en utilisant souvent un ou plusieurs outils d'analyse d'images

numériques [28, 74, 75]. Ces études ont établi plusieurs relations importantes entre les paramètres structuraux et des variables de traitement clés : l'angle α , l'épaisseur du film et la température du substrat. Chacune de ces variables a un impact important sur les paramètres structuraux et les tendances générales observées dans les différentes études. La proportion de vide est principalement déterminée par la longueur géométrique d'ombrage, elle-même contrôlée par l'angle de dépôt α . Elle peut fournir un moyen simple pour contrôler la densité du film. Il est possible à partir du modèle géométrique de Tait *et al.* [27], de déterminer une expression de la densité de film GLAD en fonction de ρ_0 , la densité du film :

$$\rho = \rho_0 \times \frac{2\cos\alpha}{1 + \cos\alpha}. \quad (1.3)$$

L'évolution de la densité et de la porosité en fonction de l'angle de dépôt α décrit par l'équation précédente est présentée dans la figure 1.6. Avec des angles supérieurs à 70° , la densité diminue fortement. Robbie [48] a atteint des valeurs de densité de 10% du matériau massif dans les films de CaF_2 élaborés par évaporation.

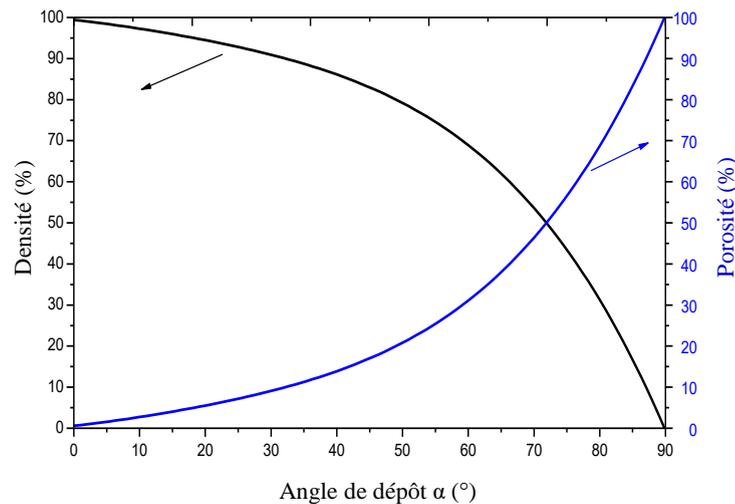


FIGURE 1.6 – Évolution de la densité et de porosité en fonction de l'angle de dépôt (α) selon l'équation 1.3.

Cette relation permet de donner une première approximation de la densité, bien qu'elle néglige les effets de diffusion. Plus récemment, Poxson *et al.* [76] ont appliqué une analyse géométrique similaire mais en ajoutant un paramètre d'ajustement pour tenir compte des facteurs géométriques des îlots formés lors des premiers stades de croissance, dus à la diffusion superficielle ou à la forme de la nanocolonne qui dépendait de la nature du matériau déposé :

$$\rho = \frac{c}{c + \alpha \tan \alpha}. \quad (1.4)$$

La variable c dans cette équation est un paramètre d'ajustement, égal à :

$$c = \frac{\pi V_c}{2 A_{cs} h}, \quad (1.5)$$

où V_c , A_{cs} et h sont le volume, l'aire de la section transversale et la hauteur des îlots formés. Les auteurs ont ajusté le modèle à des données expérimentales sur des films de SiO_2 et d'ITO déposés avec un angle α qui varie de 0 à 89° , en cherchant les valeurs de meilleur ajustement de $c = 3,17$ pour SiO_2 et de $c = 3,55$ pour ITO. La pertinence de l'équation 1.4 dépend fortement de la valeur du paramètre c . Cependant, l'avantage de ces modèles est qu'ils font de la densité un paramètre intéressant à mesurer pour une caractérisation et un contrôle estimé. On peut toutefois noter quelques limites à ce modèle. Il néglige l'angle des colonnes et aussi il considère la diffusion comme isotrope. Malgré leurs quelques limites, les deux modèles précédemment discutés décrivent correctement les premiers stades de croissance et restent donc plutôt valables pour des faibles épaisseurs de dépôt.

1.3.2/ PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les propriétés du film étant très sensibles à la micro-structuration, des changements dans la composition des matériaux ou dans les conditions de croissance peuvent entraîner des modifications importantes dans les propriétés des films. La technique GLAD offre alors des opportunités technologiques intéressantes en exploitant l'avantageux lien entre les propriétés des matériaux et la structure à l'échelle nanométrique pour concevoir des films structurés dotés de caractéristiques physiques entièrement nouvelles par rapport aux films classiques [28].

– PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Le contrôle des propriétés électriques d'une couche déposée, telles que la résistivité, la constante diélectrique, la mobilité des porteurs, est un sujet important en ingénierie des couches minces. Les propriétés électriques des couches minces sont très sensibles à la structure du film déposé, un fait qui a incité de nombreux chercheurs à utiliser la technologie GLAD pour manipuler les propriétés électriques des films.

Dans le cadre de la recherche GLAD, les propriétés de résistivité d'un grand nombre de matériaux ont été étudiées, notamment plusieurs métaux tels que : W [77], Cr [78], Fe [79], Ni [42] et des semi-conducteurs tels que Ge [38], ITO [80]. Les résistivités sont généralement mesurées à l'aide de la méthode à quatre points, dont le principe est décrit dans la figure 1.7. Deux paires d'électrodes sont utilisées (une source d'alimentation pour l'une et une mesure de tension pour l'autre) pour éliminer les effets de résistance de contact et améliorer la précision de la mesure [81].

Des études ont montré l'influence de l'angle de dépôt α sur la conductivité électrique des films GLAD. Les films denses déposés à $\alpha = 0^\circ$ présentent des propriétés électriques similaires aux valeurs des matériaux massifs. Au fur et à mesure que α augmente, la résistivité du film augmente également de manière cohérente. Cette augmentation peut

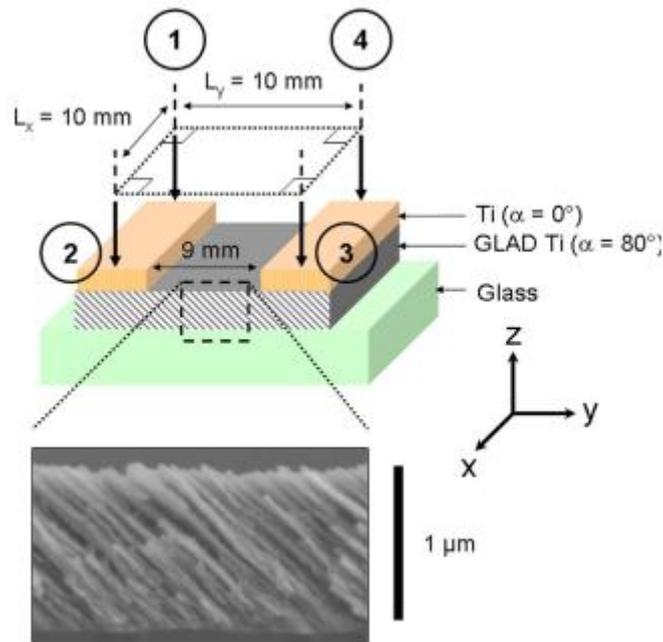


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du principe de la mesure de la résistivité électrique. Les quatre points sont réglés selon une géométrie carrée de taille $L_x = L_y = 10$ mm [82].

être reliée à la théorie de la percolation, où la résistivité est déterminée par la connectivité c'est à dire la continuité du matériau du film [83, 84]. En effet un film GLAD est composé de phases conductrices (matériau du film) et de phases isolantes (région de vide). La fraction de vide du film croît avec l'angle α , réduisant alors le nombre de chemins de percolation 3D à travers le film et réduisant par la suite la conductivité électrique. Cette diminution est bien observée pour des films inclinés faits de chrome ou de nickel [85, 42, 58] et pour des films constitués de bicouches de titane sur de la silice, conçues comme une morphologie en chevron [86]. Les propriétés électriques des films GLAD sont étroitement liées aux barrières de potentiel, aux joints de grains et par conséquent à l'architecture de la couche mince.

Jusqu'ici, la discussion a porté sur l'augmentation spectaculaire de la résistivité du film qui accompagne la fraction de vide croissante du film. Cependant, il existe d'autres facteurs microstructuraux spécifiques à la technique GLAD qui ont une incidence sur les propriétés électriques du film et entraînant des effets uniques. Lors de la croissance d'une colonne inclinée, les colonnes s'élargissent progressivement dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt, produisant ainsi des structures en colonnes asymétriques en éventail. Comme les propriétés électriques sont intimement liées à la morphologie en colonne, cette anisotropie structurale génère une anisotropie correspondante dans le comportement électrique. Les colonnes se regroupent préférentiellement dans une direction, ce qui augmente la connectivité et réduit la résistivité dans cette direction [77, 49]. De nombreux chercheurs ont étudié le phénomène de résistivité anisotrope, quantifié par le rapport :

$$\xi = \frac{\rho_{\perp} - \rho_{\parallel}}{\rho_{\perp} + \rho_{\parallel}}, \quad (1.6)$$

avec ρ_{\perp} et ρ_{\parallel} la résistivité du film orientée perpendiculairement et parallèlement au plan de dépôt.

– PROPRIÉTÉS THERMIQUES

La conductivité thermique d'un matériau dépend des processus de diffusion des porteurs de charge et de la propagation des phonons entre autres. Cette diffusion des porteurs correspond plus ou moins à la façon dont ils sont gênés par des obstacles lors de leurs déplacements. Ce processus devient plus compliqué pour les matériaux poreux ou structurés, car la diffusion des phonons peut être perturbée par des défauts de la matrice, mais aussi par de très petits pores et par un changement brusque de densité qui se produit à la surface d'une nanostructure. Les théories sur les milieux effectifs, telles que celle de Landauer [87], donnent généralement de bonnes estimations de la conductivité thermique. La mesure de la conductivité thermique pour des films très minces présente un grand intérêt technologique. Il existe de nombreuses méthodes pour la détermination de la conductivité thermique, qui seront détaillées dans le chapitre 3.

La figure 1.8 présente une comparaison de la conductivité thermique pour un certain nombre de matériaux nanoporeux et nanostructurés. Les données de conductivité thermique sont plus courantes pour les matériaux nanoporeux et pratiquement inexistantes pour les films GLAD. L'obtention de données expérimentales pour les films GLAD est complexe, étant donné qu'ils sont composés de structures discrètes. Ainsi, la plupart des travaux sur les films GLAD ont été théoriques [88, 89].

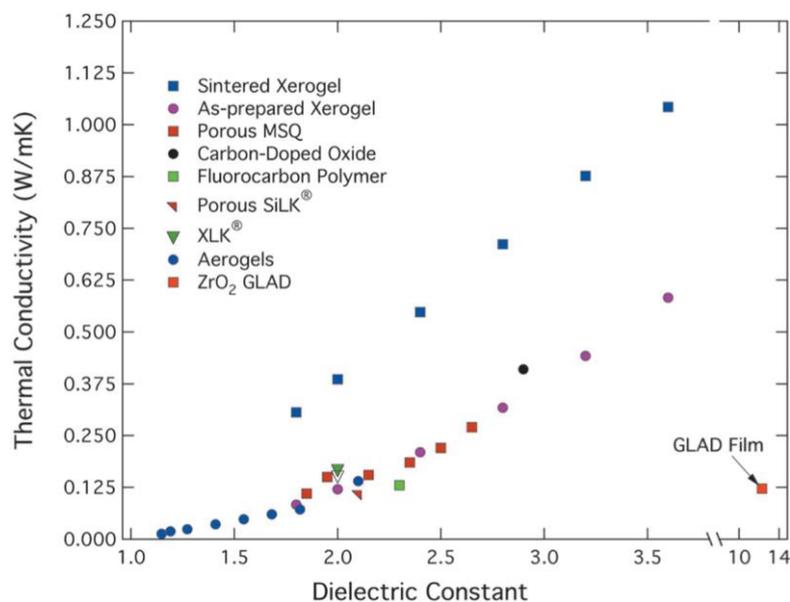


FIGURE 1.8 – Comparaison de la conductivité thermique de plusieurs matériaux nanoporeux / nanostructurés [90].

Un exemple de film GLAD est présenté dans la figure 1.8, il s'agit d'un film d'oxyde de zirconium. Il présente une porosité globale de 56% et, pour un matériau à constante diélectrique élevée, une faible conductivité thermique. Comme la conductivité thermique des films minces est connue pour être fortement affectée par la fraction volumique relative et la morphologie de la porosité présente [91], de telles approches sont intéressantes dans les applications de protection thermique où des films contenant des pores optimisés pour réduire le transfert de chaleur sont souhaités [92]. Dans une autre étude, Hass *et al.* [92] ont montré qu'en alternant l'angle d'inclinaison au fur et à mesure que la croissance progressait, des revêtements de zircone (ZrO_2) contenant des colonnes en zigzag et des pores peuvent être synthétisés avec une conductivité thermique aussi faible que $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La réduction de la conductivité thermique observée provient d'un trajet plus long de la diffusion thermique au niveau des microstructures en forme zigzag. Ainsi, les pores interrompent le flux de chaleur en raison de la conduction inefficace à travers le vide [92].

– PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

La structuration de la matière sous différentes architectures a conduit les chercheurs à s'intéresser aux propriétés mécaniques des films GLAD et la possibilité de réaliser de nouveaux dispositifs. Pour les études portées sur les structures colonaires inclinées, le but était d'améliorer l'élasticité de ces films par rapport aux films classiques. Un autre but était de faire la liaison entre la variation de la dureté, la rigidité surfacique et le module de Young (réduction) en fonction des angles des colonnes pour des films inclinés de chrome [58]. Les formes en zigzag et en spirale ressemblent beaucoup aux ressorts et leur structuration en colonnes augmente leur élasticité par rapport aux films classiques. Il est ainsi possible de modifier le module de Young et la dureté en faisant varier le nombre de périodes ou la longueur des segments pour les films en zigzag [93]. En ce qui concerne les structures hélicoïdales, Fernando *et al.*, ont travaillé pour ajuster le module d'élasticité [94]. Seto *et al.* [95, 96] ont mis en évidence la possibilité d'utiliser ces structures pour la déformation élastique et d'estimer des propriétés telles que la constante de raideur ressort et les fréquences de résonance, établissant ainsi une base pour les futures applications dans des dispositifs type onde (wave-type devices) ou des résonateurs à base de ces films minces microstructurés. Dans d'autres études, des films GLAD sont utilisés pour réduire les valeurs de contrainte dans des films de tungstène déposés par pulvérisation cathodique et améliorer l'adhésion sur le substrat. En parallèle un modèle s'est développé afin d'expliquer le mécanisme de relaxation des contraintes et la plus forte adhésion de ces films nanostructurés [97, 98].

– PROPRIÉTÉS OPTIQUES

En raison de la structuration et l'anisotropie présentée dans les films GLAD, ceux-ci sont très intéressants pour le domaine optique. Les propriétés optiques les plus importantes étudiées sont l'indice de réfraction et la biréfringence. Le lien entre la structure colonaire inclinée et l'indice de réfraction, a été étudié pour plusieurs matériaux parmi lesquels :

TiO₂ [44] et ZnO [99]. La littérature montre la variation de l'indice de réfraction n de la couche en fonction de l'angle α , quel que soit le matériau utilisé pour le dépôt. Cet indice de réfraction commence à chuter dès 20° d'angle d'inclinaison. Cette diminution peut être corrélée avec l'augmentation de la porosité et de la teneur en oxygène détectée dans les films qui provient de l'augmentation de la porosité dans les couches minces GLAD lors de l'augmentation de l'angle d'inclinaison. L'anisotropie structurale induite par la réalisation de structures à croissance inclinée permet de créer une biréfringence optique à l'intérieur des couches [100, 101]. Cette biréfringence présente une évolution marquée en fonction de l'angle de dépôt α [102]. Les propriétés optiques des couches minces GLAD sont intrinsèquement liées aux caractéristiques géométriques des colonnes déposées [28].

1.4/ APPLICATIONS DES FILMS GLAD

La technique GLAD a été appliquée dans de nombreux domaines technologiques au cours de son développement. Bien qu'il soit difficile de couvrir l'ensemble des applications et dispositifs avancés qui reposent sur les films minces GLAD, on présente brièvement dans cette section quelques applications. On a regroupé cette sélection dans deux domaines : énergies & détections et dispositifs optiques & photoniques. Chacun de ces domaines exploite une ou plusieurs des propriétés uniques des films GLAD et fournit d'excellents exemples où la technologie GLAD a été utilisée avec succès pour le contrôle des matériaux à l'échelle nanométrique et l'ingénierie des dispositifs. L'approche GLAD a été appliquée dans de nombreuses autres technologies, y compris, les actionneurs nanomécaniques [103], les dispositifs magnétiques [104] et les dispositifs microfluidiques [105].

1.4.1/ ÉNERGIES ET DÉTECTIONS

Le développement de sources d'énergie alternatives et de dispositifs de stockage d'énergie améliorés est devenu un défi technologique dans le domaine des nanotechnologies. Le taux de porosité élevé, associé aux films GLAD, permet d'augmenter la surface de matière en contact avec l'atmosphère extérieure. De ce fait, les activités de recherche et développement du GLAD ont apporté plusieurs contributions importantes à une gamme de technologies liées à l'énergie et aussi pour les applications de détection.

– DOMAINE DE L'ÉNERGIE

En raison de leur conception flexible et de leur haute densité d'énergie, les batteries Li-ion sont devenues l'un des systèmes de stockage les plus populaires utilisés dans l'électronique portable. Les composants de base de ces batteries sont la cathode, l'anode et l'électrolyte. Les performances de l'électrode sont généralement quantifiées en termes de capacité de charge par unité de poids, un paramètre fonctionnel directement lié à la porosité de l'électrode [106]. Les performances supérieures des matériaux poreux donnent

l'avantage de l'augmentation du flux d'ions Li due à la formation d'interfaces de grande surface, et à l'amélioration des caractéristiques de transport des ions lithium [107]. Les performances supérieures des matériaux poreux proviennent du fait qu'une zone d'interface électrode/électrolyte élevée favorise un taux de transfert rapide d'électrons couplés aux ions rapides et offre un accès direct avec le matériau (substrat) et les couches atomiques de surface [107].

Les films déposés par GLAD ont été appliqués à la fois pour la fabrication des anodes [108, 109] et des cathodes [107, 110]. Fleischauer *et al.* [108] ont démontré les avantages des films GLAD en silicium utilisés comme anodes de batterie Li-ion tridimensionnelles, en montrant que les nanotiges verticales Si (porosité environ 80%) ont deux fois la capacité attendue d'un film compact et peuvent supporter plus de 70 cycles d'insertion/retrait sans aucune décroissance de la capacité [111].

Diverses nanostructures GLAD ont récemment été utilisées comme cathodes de batterie au lithium. Par exemple, des films LiFePO_4 en forme d'aiguille déposés par dépôt laser pulsé hors axe ont été utilisés à cette fin [112, 113], ainsi que des cathodes FeF_2 préparées par GLAD avec une porosité verticale périodique adaptée [107] (figure 1.9). Contrairement au comportement des couches minces denses, les propriétés de transport ionique et électronique de ces cathodes nanostructurées sont indépendantes de leur épaisseur verticale. Comme le montre la partie (b) de la figure 1.9 (A), cela est dû au fait que les microstructures poreuses alignées verticalement de ces films assurent une grande accessibilité des ions Li le long de l'électrode entière, ainsi qu'une augmentation substantielle de la surface de l'interface triple point substrat-électrolyte-film.

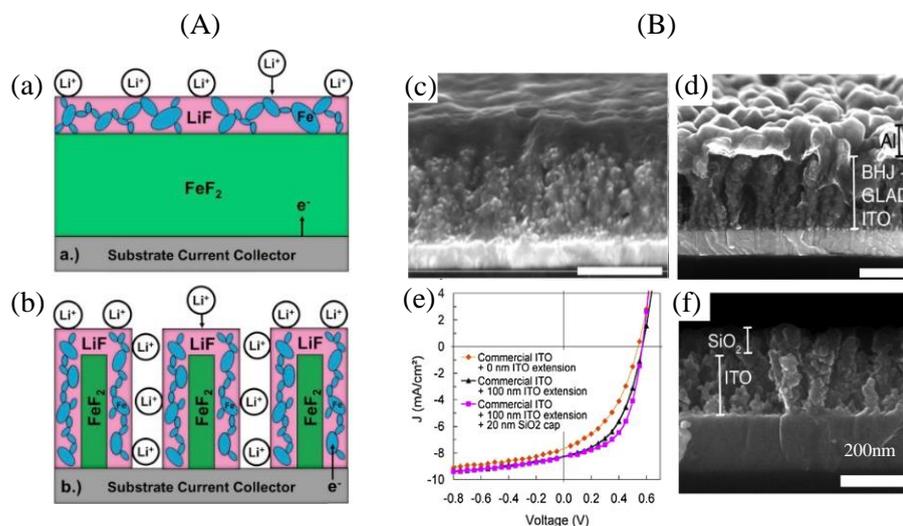


FIGURE 1.9 – (A) Application d'une microstructure GLAD pour une microbatterie Li-ion avec FeF_2 comme cathode. (a) film déposé avec un angle classique et (b) film dynamique poreux par GLAD [107, 110]. (B) Nanocolonnes ITO hautement poreuses implémentées dans les cellules solaires Si [114].

Des films GLAD ayant un taux de porosité élevé permettent d'augmenter la surface de matière en contact avec l'atmosphère extérieure. Cette stratégie est aussi utilisée pour la fabrication de nombreux éléments du dispositif de cellule solaire photovoltaïque.

Wong *et al.* [115] ont utilisé le taux important de la porosité des structures en spirale de dioxyde de titane pour améliorer le rendement de la cellule photovoltaïque. Les films nanoporeux fournissent un effet synergique de grande surface, du chemin plus efficace pour le transfert d'électrons, d'interfaces étroites et de piégeage de lumière amélioré, qui sont tous bénéfiques pour une efficacité cellulaire plus élevée.

Les couches ITO (GLAD) ont été utilisées comme revêtements transparents conducteurs et antireflets dans : les cellules solaires photovoltaïques organiques [114], les cellules solaires à base de Si [116, 117] et les dispositifs photovoltaïques en GaAs [118]. La capacité d'absorption des photons d'une cellule solaire est l'un des principaux facteurs contribuant à son efficacité globale. Ainsi, afin de réduire le coefficient de réflexion de la lumière et d'augmenter la quantité de lumière transmise, des revêtements antireflets (AR) sont généralement incorporés sur la face avant de ces dispositifs. En raison de leur porosité élevée, les films minces GLAD et les structures multicouches ont un indice de réfraction intrinsèquement faible, ce qui les rend adaptés aux applications de couche antireflets [119, 120].

Les films nanocolonnaires ITO ont également été utilisés comme nanoélectrodes 3D à grande surface dans les cellules solaires organiques [114]. La figure 1.9 (c)-(f) représente un dispositif composé d'une électrode GLAD-ITO électrochimiquement modifiée avec des nanofibres pour produire une structure GLAD, qui est ensuite infiltrée par spin-coating avec une couche photoactive (figure 1.9 (B)). La vue en coupe transversale donnée sur cette figure fournit la preuve que la couche d'ITO est effectivement infiltrée par le matériau photoactif, une condition requise pour de bonnes performances avec ce type de dispositif de cellule solaire. La cellule est électriquement mise en contact avec une couche d'aluminium évaporée sur le dessus (figure 1.9 (d)), qui intègre l'électrode isolante formée par des nanopiliers OAD-ITO recouverts de bouchons GLAD-SiO₂ (figure 1.9 (e) et (f)). Cette configuration de cellules solaires présente de meilleures performances que les appareils équivalents basés sur des films ITO compacts [114].

– DOMAINE DE LA DÉTECTION

Les capteurs sont un autre domaine d'application qui a grandement profité de la grande surface inhérente et de la nanoporosité contrôlée des nanostructures GLAD. Elles sont utilisées comme transducteurs pour la détermination de différents analytes chimiques destinés à de nombreuses applications chimiques et biologiques.

L'impédance électrique des films GLAD poreux est très sensible à l'humidité relative en raison de la condensation capillaire de la vapeur d'eau dans le film poreux et de la formation d'une double couche électrique sur les surfaces internes. En exploitant ce mécanisme de transduction, des études préliminaires ont démontré la faisabilité de capteurs d'humidité relative de haute sensibilité fabriqués par GLAD avec des temps de réponse de 30 ms, nettement plus rapides que les autres capteurs produits par les autres approches [121]. Ces résultats ont incité plusieurs études microstructurales et d'optimisation des matériaux conçus pour mieux comprendre le mécanisme de détection et pour améliorer encore les performances des capteurs [122, 123].

Pour d'autres travaux, Beckers *et al.* [124] ont développé un dispositif à base de films minces nanostructurés en SiO_2 pour détecter différents types d'alcools (méthanol, éthanol, 1-propanol, 2-propanol et 1-butanol). En utilisant une autre approche de détection, Byu *et al.* [125] ont démontré que les performances des biocapteurs en or à résonance plasmonique de surface (SPR) peuvent être améliorées en ajoutant une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) GLAD pour augmenter la surface disponible pour les molécules cibles. Ces substrats présentent une sensibilité beaucoup plus élevée que les films d'or nus lors de l'analyse d'un mélange d'éthanol et d'eau.

A l'institut Femto-st, Xu *et al.* [126] ont élaboré des couches actives nanostructurées d'oxyde de tungstène pour des capteurs de gaz résistifs afin de détecter le gaz ozone O_3 et le dodécane $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$.

La grande surface spécifique des films à base d'ITO fabriqués par GLAD, s'est également révélée déterminante dans le développement de capteurs de gaz résistifs pour la détection de NO_2 [127]. Une sensibilité maximale de 50 ppb et un temps de réponse court ont été atteints avec des films hautement poreux préparés avec des angles de dépôt élevés. D'autres améliorations ont été obtenues en incorporant une couche inférieure de Fe_2O_3 ou SiO_2 comme sites de croissance pour favoriser la croissance de nanotiges ITO interconnectées, leurs canaux internes étant hautement accessibles au milieu environnant. Pour d'autres travaux, des substrats recouverts d'un film GLAD pour spectroscopie Raman améliorée en surface (SERS) ont été développés pour des applications de biocapteurs, y compris la détection de virus [128], de bactéries [129] et de toxines [130], et intégrés dans des géométries de dispositifs plus complexes telles que des sondes à fibres optiques et des couches ultra-minces sur des plaques de chromatographie [131, 132].

1.4.2/ DOMAINE DE L'OPTIQUE

Depuis son invention, la technique GLAD a été utilisée pour concevoir de nouveaux nanomatériaux optiques en contrôlant la morphologie en colonnes, exploitant ainsi le lien entre la structure nanométrique et la réponse optique d'un matériau. Des nanomatériaux fabriqués par GLAD ont été développés pour de nombreuses applications optiques.

– BIRÉFRINGENCE ET REVÊTEMENTS ANTIREFLETS

La microstructure en colonne inclinée créée pendant le dépôt de film GLAD conduit à des propriétés biréfringentes, induisant des caractéristiques optiques très sensibles à la polarisation. Cette anisotropie de polarisation artificielle peut être exploitée pour fabriquer des optiques polarisantes communes telles que des lames à retard en couches minces. Ces lames à retard peuvent fonctionner grâce à la biréfringence de forme réalisée par la microstructure anisotrope caractéristique à l'intérieur du film. Elles ont montré des propriétés optiques prometteuses qui peuvent rivaliser avec les lames à retard conventionnelles [133]. La capacité à contrôler soigneusement la morphologie des colonnes dans les films GLAD en utilisant des rotations de substrat avancées a permis la fabrication de revêtements optiques avec des propriétés de biréfringence optimales [134]

et des profils de biréfringence spécifiques [135]. En outre, étant donné que ces effets peuvent être réalisés dans une grande variété de matériaux, il est possible de fabriquer des revêtements optiques multifonctionnels, tels que des films ITO microstructurés qui peuvent simultanément servir de couches conductrices transparentes et retardatrices optiques pour les dispositifs à cristaux liquides [136].

La technique GLAD fournit un concept de fabrication alternatif basé sur l'adaptation de la porosité du film pour introduire des variations contrôlées d'indice de réfraction dans un seul matériau. Kennedy et Brett [137] ont déposé des films de SiO_2 à indice progressif en utilisant un dépôt GLAD pour produire des revêtements antireflets à haute transmission sur le verre. En raison du contrôle précis de la microstructure en couches minces fourni par cette technique, ils ont pu créer des densités graduées avec des valeurs de transmission supérieures à 99,9% pour une interface monocouche avec des bandes passantes jusqu'à 460 nm de largeur spectrale.

L'application de la porosité à l'échelle nanométrique en utilisant la technique GLAD s'est avérée très adaptable et une grande variété de conceptions de filtres optiques a été élaborée avec succès, comme des réflecteurs de Bragg [138], des filtres interférentiels à indice gradué [139] ou des filtres optiques à microcavité [140].

– PHOTONIQUES

Le contrôle des propriétés des colonnes dans plusieurs directions permet de créer des filtres optiques en deux et trois dimensions. L'exploitation de la relation entre la largeur de la colonne, la densité du film et les propriétés optiques permet d'explorer une gamme complète d'applications photoniques. Des modifications périodiques et graduées de la largeur des colonnes en fonction de leur hauteur peuvent être adaptées afin que la lumière incidente interagisse avec la nanostructure déposée. A titre d'exemple un réflecteur de Bragg, généralement fabriqué en modifiant la densité du film déposé, est fabriqué selon la méthode GLAD, aussi que pour la fabrication des cristaux photoniques tridimensionnels (3D). Le matériau est structuré avec précision pour former un réseau cristallin diélectrique 3D.

Un modèle en spirale carrée proposé par Toader et John [142], basé sur la connexion d'un réseau de diamant avec des cylindres diélectriques, a été fabriqué avec la technique GLAD. Les images MEB des structures en spirales carrées sont présentés dans la figure 1.10. Le dépôt GLAD permet de réaliser des architectures de cristaux photoniques avancées à grande échelle avec une technologie de fabrication simple [141, 143].

Jensen et Brett montrent la capacité de concevoir le centre de la bande interdite à des longueurs d'onde aussi basse que $1.65 \mu\text{m}$, avec des largeurs allant jusqu'à 10,9%. Des résultats récents rapportent des bandes interdites avec des largeurs de bande de 16,1% [141] et 14,7% [144].

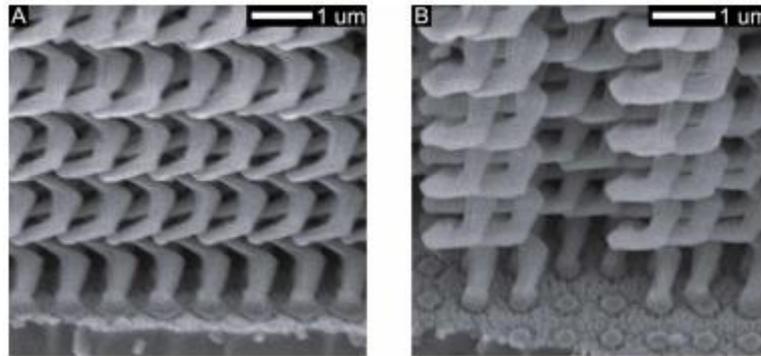


FIGURE 1.10 – Images MEB de structures en silicium à spirales carrées déposées par la technique GLAD en réseau carré pour former des cristaux photoniques 3D sur des substrats pré-structurés [141].

1.5/ CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, on a abordé quelques notions générales concernant les dépôts en phase vapeur de couches minces. On s'est ensuite attaché à exposer une technique de dépôt PVD particulière permettant de nanostructurer ces couches minces : la technique GLAD. Cette technique repose sur le contrôle de la position relative entre la source de vapeur et le substrat au moyen des angles α et ϕ qui permettent respectivement de contrôler l'inclinaison du substrat et sa rotation. La technique GLAD, grâce à ce double contrôle, permet de produire une large gamme d'architectures à partir de matériaux variés. Deux mécanismes, l'effet d'ombrage et la diffusion de surface, sont pertinents dans le processus GLAD et ont un impact primordial sur la croissance des colonnes et sur la structuration des films GLAD. La croissance des nanostructures peut être accompagnée d'un évasement directionnel de la section des colonnes. Cet asymétrie génère une anisotropie structurale importante. Les mécanismes de croissance diffèrent fortement selon la nature des matériaux pulvérisés, du substrat et des conditions du dépôt oblique.

Les différentes morphologies aboutissent à des caractéristiques structurales et à des propriétés physiques (électriques, thermiques, mécaniques et optiques) différentes des propriétés inhérentes aux matériaux massifs correspondants. Les propriétés et les performances exceptionnelles des films minces préparés par dépôt à des angles obliques ont permis leurs utilisation dans des applications potentielles dans différents domaines tels que l'énergie, la détection, l'optique, la photonique. Chacun de ces domaines exploite une ou plusieurs des propriétés uniques des films GLAD, parmi lesquelles l'état des surfaces et la production de comportements anisotropes.

L'anisotropie structurale induite par la réalisation de structures à croissance inclinée permet des modifications des propriétés physiques des couches. Cependant, certains défis scientifiques et technologiques restent à résoudre, tels que l'accordabilité des caractéristiques anisotropes et la compréhension des corrélations entre les structures créées et la propagation des ondes, des électrons, des ions ou de la chaleur à travers

ces couches minces structurées. Dans les prochains chapitres, on s'intéressera à étudier les propriétés acoustiques et thermiques des couches minces microstructurées grâce à la technique GLAD.

PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES DES FILMS GLAD

2.1/ INTRODUCTION

Le chapitre précédent a montré que de nombreuses recherches ont été menées sur les films microstructurés par la technique GLAD. On a pu constater que les différentes morphologies produites aboutissent à des caractéristiques structurales et des propriétés physiques nouvelles. Malgré les efforts intenses de recherche sur les matériaux GLAD au cours des deux dernières décennies [28], les effets de la technique GLAD sur la propagation des ondes élastiques et les propriétés acoustiques n'ont pas été pleinement étudiés. Par conséquent, il est impératif de comprendre quels effets la technique GLAD pourrait avoir sur les morphologies de surface des films et comment les modes de croissance GLAD affectent la propagation des ondes élastiques, notamment pour l'onde de type Rayleigh.

Dans une première partie, on rappelle de façon classique les notions fondamentales et la terminologie utilisée pour décrire la propagation des ondes élastiques dans les solides.

Une deuxième partie sera consacrée à l'acoustique picoseconde. On s'intéresse premièrement à présenter quelques généralités sur la génération et la détection optique. On présentera par la suite notre banc de mesure pompe-sonde femtoseconde hétérodyne, développé en collaboration avec le laboratoire LOMA (Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine). Ce banc sera utilisé pour la caractérisation de la propagation des ondes élastiques dans le domaine du gigaHertz de l'ensemble des échantillons dans ce chapitre. Des exemples de caractérisation réalisées avec ce banc sur des films minces et sur des piliers, seront présentés aussi.

Dans une troisième partie, on vise à étudier l'influence des processus de croissance GLAD, qui permettent de produire différentes morphologies en surface, sur la dispersion des ondes de surface. On s'intéresse dans un premier temps à étudier l'influence du matériau (W et Au) sur la croissance anisotrope et les propriétés physiques résultantes. Différents films métalliques (Mo, Zr, Ag, Cu) seront utilisés par la suite pour la validation. La compréhension de l'influence de la microstructuration sur la propagation est appuyée par une étude numérique. Le rôle de la géométrie et de la porosité du matériau est

particulièrement étudié en tenant compte du caractère anisotrope des films.

Dans une dernière partie, l'influence des différents paramètres de dépôt (l'angle de dépôt, l'épaisseur, la pression, la co-déposition et la structuration du substrat) sur la croissance des films GLAD sera étudiée afin de comprendre le mécanisme de croissance et de faire la liaison entre les propriétés structurales et les propriétés élastiques. L'inclinaison du substrat contrôle l'angle de dépôt α et est utilisée pour créer des microstructures de films poreux en molybdène. Les films déposés avec des grands angles montrent une microstructuration structurale plus anisotrope. Cette forme de structuration est responsable de la propagation fortement anisotrope des ondes de surface de type Rayleigh.

Par la suite, deux paramètres de dépôt seront étudiés sur des films à base de tungstène GLAD : l'épaisseur du film et la pression de pulvérisation d'argon donnant naissance à deux séries de films, soit une première série à pression constante et une épaisseur de film croissante, et une deuxième série à épaisseur constante et pressions différentes. Le choix des films de tungstène est dû à sa capacité à produire une structure en colonnes avec des morphologies ajustables en fonction du temps de dépôt et des conditions de pulvérisation. La propagation des ondes élastiques a été systématiquement étudiée pour les deux séries.

Une autre approche pour la microstructuration implique l'utilisation de deux sources métalliques non miscibles : le tungstène et le cuivre dans notre cas, afin de produire une structure colonnaire de type Janus. La dissolution du cuivre par rapport au tungstène est effectuée afin de favoriser une structure plus poreuse avec une anisotropie acoustique élevée. Une étude sera menée sur des films de W-Cu GLAD avec différentes pressions de pulvérisation afin d'étudier le rôle de ce paramètre sur l'architecture des films de W-Cu et leurs propriétés élastiques, avant et après la gravure du cuivre.

Le dernier paramètre étudié est l'influence de la rugosité du substrat sur la croissance des films minces en SiO₂ GLAD pour deux épaisseurs différentes 380 nm et 1000 nm. Pour des faibles épaisseurs de film, les colonnes tendent à s'organiser en suivant les caractéristiques du substrat dans un mode de croissance entraîné par le substrat, tandis que pour des épaisseurs plus élevées, des microstructures de tailles plus grandes empilées sous forme anisotrope sont obtenues. L'évolution de la propagation et l'anisotropie élastique sera discutée en tenant compte de l'évolution de la morphologie des différents films.

2.2/ GÉNÉRALITÉS SUR LES ONDES ÉLASTIQUES

Les démonstrations et les démarches présentées dans cette partie sont extraites de l'ouvrage *Ondes élastiques dans les solides* écrit par Daniel Royer et Eugène Dieulesaint [145]. La propagation des ondes élastiques, c'est-à-dire les différents mouvements mécaniques possibles dans un solide, est étudiée à partir des équations générales de la conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. La propagation d'une onde élastique désigne alors l'ensemble des variations temporelles d'une série de déformation dans le milieu (solide) support de cette propagation. C'est pour cela que

les caractéristiques des ondes élastiques dépendent des propriétés élastiques et de la densité du milieu dans lequel elles se propagent. Sachant que chaque matériau adopte un comportement élastique spécifique suivant la direction des déformations qu'il subit par rapport à son orientation et sa structure cristallographique, les propriétés de l'onde seront déterminées aussi par sa direction de propagation et sa polarisation.

2.2.1/ ÉQUATIONS D'ÉLASTICITÉ

Dans un milieu muni d'un repère orthonomé, (x_1, x_2, x_3) , l'ébranlement transmis de proche en proche à travers ce milieu de propagation est défini par l'équation du mouvement (2.1), résultant de la loi fondamentale de la dynamique, avec ρ la masse volumique du milieu de propagation, u les déplacements suivants les trois directions de l'espace et T_{ij} désigne les composantes du tenseur des contraintes T , où la somme sur les indices j est implicite.

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}. \quad (2.1)$$

D'après la loi de Hooke (2.4), les contraintes sont liées aux déformations par la relation tensorielle suivante :

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl}, \quad (2.2)$$

où S_{kl} est le tenseur de déformation et C_{ijkl} sont les composantes du tenseur des rigidités élastiques C . Ce dernier est un tenseur d'ordre 4 et contient 81 coefficients élastiques qui caractérisent les propriétés mécaniques du matériau.

Les composantes du tenseur des déformations sont :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (2.3)$$

Néanmoins, du fait des symétries des tenseurs T et S ($T_{ij} = T_{ji}$ et $S_{kl} = S_{lk}$), le nombre d'éléments indépendants du tenseur C peut être réduit car :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}. \quad (2.4)$$

De ce fait, on réduit le tenseur des rigidités élastiques d'ordre 4 à 36 éléments indépendants. La notation contractée de Voigt¹ peut être utilisée pour réduire le tenseur sous forme d'une matrice (6×6), notée C_{ij} . En combinant les différentes équations dans le cas où C_{ijkl} ne dépend pas de la position, l'équation de la propagation des ondes

1. Du nom du physicien allemand Woldemar Voigt

élastiques peut alors s'écrire :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k}, \quad (2.5)$$

Dans un solide isotrope, les verres par exemple, les déplacements et les contraintes sont indépendants de la direction d'observation, ce qui réduit le nombre de coefficient indépendant du tenseur des constantes élastiques. Ce milieu isotrope ne possède que deux constantes élastiques indépendantes C_{11} et C_{12} . Dans ces conditions, la matrice des rigidités élastiques du matériau isotrope s'écrit :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \text{ isotrope.}$$

La relation contrainte-déformation dans le cas d'un solide linéaire isotrope s'écrit alors selon la relation de Hooke simplifiée (2.6) :

$$T_{ij} = \lambda S \delta_{ij} + 2\mu S_{ij}, \quad (2.6)$$

où $S = S_{11} + S_{22} + S_{33}$ est la dilatation, les deux coefficients indépendants λ et μ (exprimés en GPa) sont appelés les constantes de Lamé et δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Ce couple de constantes caractérisant l'isotropie du matériau peut être exprimé par d'autres paramètres tel que le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) ou par les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces coefficients sont reliés entre eux et on a :

$$\begin{aligned} E &= \mu \frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+\mu}, \\ \nu &= \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}, \\ \lambda &= C_{12}, \\ \mu &= C_{44} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

Dans un solide anisotrope, suivant les symétries du milieu, le tenseur représentant les coefficients élastiques peut se simplifier et les vitesses de propagation ainsi que les différentes polarisations s'obtiennent en calculant les valeurs propres et les modes propres de l'équation de Christoffel :

$$\Gamma_{il} \hat{u}_l = \rho v^2 \hat{u}_i, \quad (2.8)$$

où \hat{u}_i représente le vecteur unitaire, v la célérité et Γ_{il} le tenseur de Christoffel, défini par :

$$\Gamma_{il} = C_{ijkl}n_jn_k. \quad (2.9)$$

Les n (n_1, n_2, n_3) sont les coordonnées du vecteur unitaire suivant les directions de la propagation.

La propagation d'ondes en milieu anisotrope présente des différences importantes par rapport au cas isotrope. En particulier la polarisation des trois ondes de volume n'est plus nécessairement parallèle ou perpendiculaire à la direction de propagation. On parle alors d'ondes quasi-longitudinales et quasi-transversales.

Dans le cas du système cubique auquel appartient le silicium et qui constitue le cas d'anisotropie le plus simple de par son haut degré de symétrie, le nombre de constantes indépendantes décrivant le comportement élastique est réduit à trois. Le silicium est donc caractérisé par 3 constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} qui sont indépendantes (elles ne se déduisent pas les unes des autres). Le tenseur des constantes élastiques associé s'écrit alors comme suit :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{cubique.}$$

L'équation générale de propagation dans un milieu isotrope, après quelques étapes de calcul, devient :

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (C_{11} - C_{44}) \mathbf{grad}(\text{div } \mathbf{u}) + C_{44} \Delta \mathbf{u}. \quad (2.10)$$

Dans ce système, les trois composantes du déplacement u sont couplées. Par la suite les équations se découpent si on définit un potentiel scalaire irrotationnel ϕ et un potentiel vectoriel ψ tel que :

$$\mathbf{u} = \mathbf{grad } \phi + \mathbf{rot } \psi, \quad (2.11)$$

En injectant cette information dans l'équation (2.10), on obtient la relation suivante :

$$\mathbf{grad}(C_{11} \Delta \phi - \rho \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}) + \mathbf{rot}(C_{44} \Delta \psi - \rho \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}) = 0. \quad (2.12)$$

On obtient finalement les deux relations de d'Alembert découplées pour chacun des po-

tentiels avec une vitesse de propagation différente.

$$\begin{aligned} V_L^2 \Delta \phi - \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} &= 0, \\ V_T^2 \Delta \psi - \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= 0, \end{aligned} \quad (2.13)$$

La première équation correspond à la propagation d'une onde longitudinale ou de compression. Elle se propage par compression et dilatation, avec une polarisation parallèle à la direction de la propagation. La vitesse de l'onde longitudinale est définie comme suit :

$$V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad (2.14)$$

La deuxième équation correspond à la propagation de deux ondes transverses ou de cisaillement (en anglais shear) horizontale et sagittale, qui possèdent une polarisation transverse, perpendiculaire à la direction de propagation. La vitesse de ces ondes est définie par la relation suivante :

$$V_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}. \quad (2.15)$$

Dans tous les cas, et quelle que soit la direction de la propagation des ondes, l'onde longitudinale est plus rapide que les ondes transverses. Dès que le solide possède une interface, les différentes ondes de volume vont y interagir et vont subir à chaque réflexion une conversion partielle. Ces phénomènes de conversion vont donner lieu à de nouveaux types d'ondes qui vont dépendre de la nature de l'interface et des milieux de propagation. Ces ondes sont appelées des ondes acoustiques de surface en anglais : Surface Acoustic Wave (SAW).

2.2.2/ ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE

Dans le cas où le milieu est isotrope et semi-infini, présentant une frontière solide-vide, les ondes acoustiques de surface sont guidées par l'interface et y restent confinées sur une épaisseur d'environ une longueur d'onde. Lord Rayleigh [146] fut le premier à mettre en évidence l'existence des ondes de surface en 1885. En particulier, les ondes dites de Rayleigh, qui se propagent à la surface de tout milieu semi-infini [147, 145]. Dans le cas d'un milieu isotrope, le déplacement des particules est elliptique et est situé sur un plan perpendiculaire à la surface de propagation (plan sagittal). Il résulte de la superposition d'un mode longitudinal parallèle à la surface et d'un mode transverse perpendiculaire à celle-ci. Une illustration de la polarisation de cette onde est proposée dans la figure 2.1. Les ondes de Rayleigh se caractérisent par une décroissance exponentielle de leurs champs de déplacement depuis la surface vers la profondeur. De plus, ces ondes ne sont pas dispersives et présentent une atténuation quasi-nulle lors de leur propagation dans un substrat (et nulle en absence de pertes). La vitesse de ces ondes est toujours inférieure à celle des ondes de volume. Une solution de l'estimation de sa vitesse est

proposée par Viktorov [147] en fonction du coefficient de Poisson ν . Cette solution (2.16) s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{V_R}{V_T} = \frac{0.87 + 1.12\nu}{1 + \nu}, \quad (2.16)$$

Une autre approximation de la vitesse de Rayleigh plus précise, est proposée par Royer et Clorennec [148], avec $K = \frac{C_{12}}{C_{11}}$ et s'écrit :

$$\frac{V_R}{V_T} = \left(\frac{0.44 + K}{0.58 + K} \right)^{1/2}, \quad (2.17)$$

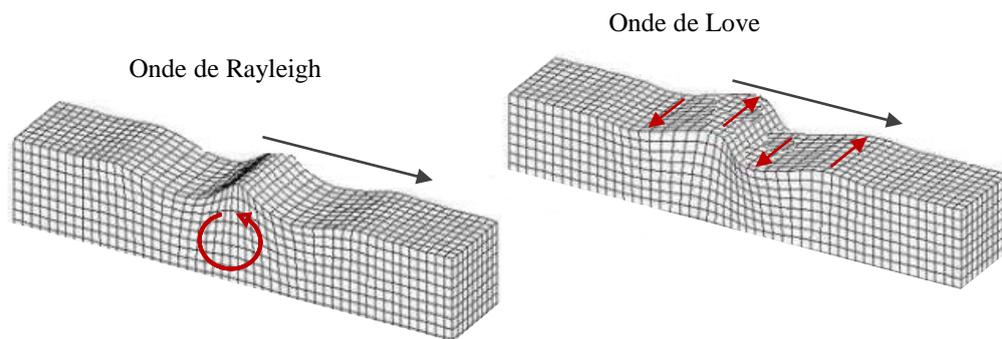


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une onde de Rayleigh et une onde de Love, d'après [149]. La flèche noire indique la direction de propagation de l'onde et la flèche rouge indique le sens de polarisation.

D'autres types d'ondes de surface ont été découverts telles que l'onde de Love ou bien encore l'onde de Sezawa s'appuyant sur des couplages entre onde longitudinale et transversale (verticale et horizontale) différents.

Les ondes de Sezawa appartiennent à la famille des ondes de Rayleigh, mais correspondent au mode 1 des ondes de type Rayleigh selon certains auteurs [150, 151], d'autres appellent ondes de Sezawa tous les modes de propagation supérieurs à celui de l'onde de Rayleigh [152]. L'onde de Love est découverte en 1911 par Augustus Love. C'est une onde transversale parallèle à la direction de propagation (cf. figure 2.1), dispersive qui se propage dans un milieu constitué d'une couche et d'un substrat. La propagation de cette onde n'est possible que si la vitesse de la composante transversale de l'onde de volume dans le substrat est supérieure à celle dans la couche [153, 145]. La vitesse des ondes de surface dépend essentiellement du profil de vitesse des ondes de cisaillement (épaisseurs et valeurs de vitesse des différentes couches [154]). Dans une moindre mesure, elles sont aussi influencées par le profil de densité et, pour les ondes de Rayleigh, par le profil de vitesse des ondes longitudinales. Toute perturbation induite dans un milieu élastique est à l'origine d'une déformation locale qui se déplace avec une célérité qui ne dépend que des propriétés physiques du milieu considéré.

2.3/ ACOUSTIQUE PICOSECONDE

2.3.1/ GÉNÉRATION ET DÉTECTION OPTIQUES

Différentes méthodes de génération et de détection d'ondes de surface à des échelles micrométriques ont été développées [155, 156, 157, 158]. Une description détaillée de ces techniques testées expérimentalement, est donnée par White [156]. Les méthodes optiques ont vu le jour quelques années après l'avènement du laser. En 1963, White [159] a démontré la génération des ondes acoustiques dans les solides par faisceau laser. Contrairement aux méthodes de génération classiques par transducteur piézoélectrique de contact, cette méthode optique présente l'avantage d'être sans contact mécanique, large bande, pour des matériaux simples ou de forme complexe [160, 161]. Une méthode, à base de l'excitation photo-élastique en utilisant un laser focalisé, a été utilisée dans cette thèse. Cette méthode sera décrite dans la section suivante.

– GÉNÉRATION OPTIQUE

Les techniques d'excitation par laser sont utilisées pour la génération des ondes élastiques. Elles consistent à focaliser un laser modulé ou impulsionnel sur l'échantillon. Une partie de l'énergie du laser va être absorbée par l'échantillon et va générer des ondes élastiques à la fois de volume et de surface. Cette génération dépend des paramètres du faisceau laser (longueur d'onde, puissance, taille, durée) et aussi des propriétés du matériau (coefficient d'absorption, coefficient de dilatation linéique, masse volumique, capacité thermique massique, conductivité thermique, constantes élastiques). Suivant la densité de puissance absorbée, deux régimes de génération sont principalement distingués : le régime d'ablation et le régime thermoélastique. Le premier est atteint pour de grandes énergies et correspond à l'ablation de matière en surface du matériau [162]. La force imposée par l'échange de quantité de mouvement est alors normale à la surface. Le régime de génération thermoélastique intervient, pour sa part, pour de plus petites énergies. Dans ce cas l'augmentation de température due à l'absorption de rayonnement laser est suffisamment faible pour éviter un changement de l'état de surface de l'échantillon et des contraintes élastiques sont obtenues par dilatation thermique. Pour un matériau isotrope, l'impulsion laser donne naissance à une source acoustique compressive qui engendre des ondes se propageant parallèlement à la surface de l'échantillon et des ondes se propageant dans le volume.

Ce régime sera utilisé dans cette thèse, en utilisant un laser impulsionnel femtoseconde pour la génération des ondes élastiques. Le laser utilise une fréquence de répétition de 48,1 MHz et des impulsions d'environ 200 fs sur l'échantillon.

– DÉTECTION DES ONDES ÉLASTIQUES

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour détecter la propagation d'une onde élastique à la surface d'un solide. Ces ondes sont détectées soit par des transduc-

teurs classiques de contact (piézoélectriques, peignes inter-digités) [163, 164, 165], soit par des méthodes optiques [166, 167]. Les mesures optiques ont l'avantage de s'effectuer à distance, sans contact, sans perturber la propagation des ondes. Il existe deux catégories de détecteurs optiques : les sondes non interférométriques qui exploitent la déflexion, la diffraction du faisceau lumineux ou la variation de réflectivité, et les sondes interférométriques qui exploitent la modulation de phase ou de fréquence du faisceau lumineux se réfléchissant sur la surface vibrante. Au cours de cette thèse, la technique utilisée pour la génération et la détection des ondes élastiques, est l'acoustique picoseconde sensible à la variation de réflectivité. La mise en oeuvre de cette méthode est décrite dans la suite de cette section.

2.3.2/ TECHNIQUE PICOSECONDE

La technique acoustique picoseconde a été inventée par Maris et son équipe à l'université Brown [167]. Cette technique permet la génération et la détection d'ondes élastiques de hautes fréquences par des impulsions lumineuses ultracourtes. C'est une méthode non destructive et sans contact, qui utilise une impulsion acoustique picoseconde qui pénètre dans des films minces ou des nanostructures à étudier. Des ondes acoustiques à haute fréquence sont à la fois générées et détectées avec des impulsions laser (durée < 1ps), permettant l'inspection de matériaux submicrométriques [168].

Ce domaine, l'acoustique picoseconde, s'est largement développé ces dernières années et a permis l'étude des propriétés élastiques de films minces, de systèmes multicouches, de nanostructures et de nanoparticules [169, 170, 171, 172]. Cette méthode a également été utilisée pour l'étude des systèmes massifs. Parallèlement, des applications industrielles de cette technique dans le domaine de l'évaluation non destructive dans l'industrie microélectronique ont vu le jour et ont conduit à la mise au point de dispositifs de mesure commerciaux [173, 174].

2.3.2.1/ PRINCIPE POMPE-SONDE

Le principe de la technique pompe-sonde est représenté sur la figure 2.2. La technique permet de mesurer des phénomènes ultra-rapides dans la matière, à l'aide d'impulsions laser. Pour cela, une première impulsion laser courte et intense est envoyée sur un matériau pour l'exciter, cette impulsion est appelée pompe. Le volume de dépôt de l'énergie laser dans l'échantillon est dicté par la tache focale de la pompe en surface du matériau et par le coefficient d'absorption optique du matériau. Dans notre cas, un film métallique, le transducteur, est utilisé pour absorber le faisceau pompe. Suite à l'absorption de cette énergie laser dans le matériau, une augmentation brutale de la température est générée à la surface de l'échantillon, pouvant être de moins de un degré à quelques dizaines de degrés Kelvin. Cet échauffement est dû aux collisions électrons-électrons et électrons-phonons dans le réseau cristallin [175]. Cette thermalisation se déroule durant les quelques picosecondes qui suivent l'impulsion pompe. L'énergie se propage dans la structure sous forme d'un flux de chaleur. Cette contrainte thermique peut aussi induire des effets de compression et de dilatation du réseau cristallin qui se propage à la vitesse

du son sous formes d'une onde élastique. Cette onde subit une réflexion à l'interface film mince/substrat due à la différence d'impédance élastique entre les deux milieux. Une partie de l'onde sera donc réfléchiée et l'autre partie sera transmise à travers le substrat. La partie réfléchiée revient vers la surface libre de l'échantillon ce qui crée des échos acoustiques. La déformation élastique correspondant à ces échos génère une brève variation du coefficient de réflexion détectée au moyen de l'analyse de la réflexion de l'impulsion sonde. La réponse optique de l'échantillon va donc contenir des informations sur la propagation du flux de chaleur et des ondes élastiques engendrés par l'impulsion pompe [176].

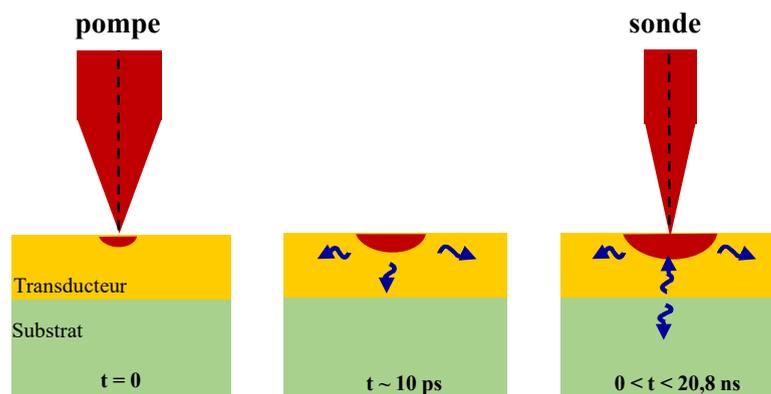


FIGURE 2.2 – Principe de la technique pompe-sonde.

2.3.2.2/ MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE

Parmi les différentes méthodes permettant de contrôler le retard pompe-sonde, la traditionnelle technique homodyne est couramment utilisée [177, 178]. Dans cette configuration, une seule source laser est nécessaire, divisée en deux pour former l'impulsion pompe et l'impulsion sonde. La fraction du faisceau correspondant à l'impulsion sonde est retardée avec une ligne à retard mécanique en utilisant une platine de translation. Ce montage permet de faire varier la distance optique parcourue par la sonde par rapport à celle parcourue par la pompe créant ainsi l'échantillonnage temporel désiré (retard pompe-sonde). Cependant, l'utilisation de cette platine de translation amène différents artefacts problématiques [179]. L'introduction d'un important retard nécessite la mise en place de lignes à retard mécanique relativement grandes. Un retard de 20 ns correspond à un écart de trajet d'environ 6 m. Ce déplacement mécanique introduit des instabilités sur la mesure notamment en raison de la variation de position du pointé laser sur l'échantillon, ainsi qu'un éventuel changement du diamètre du faisceau focalisé. Ces différents points sont difficiles à quantifier, génèrent des biais et une augmentation de l'incertitude sur les grandeurs physiques extraites.

A la différence de la technique homodyne, dans la technique d'échantillonnage hétérodyne deux lasers distincts sont utilisés : un laser sert de pompe et l'autre de sonde. Ces deux lasers génèrent des impulsions avec des taux de répétition très proches. En introduisant

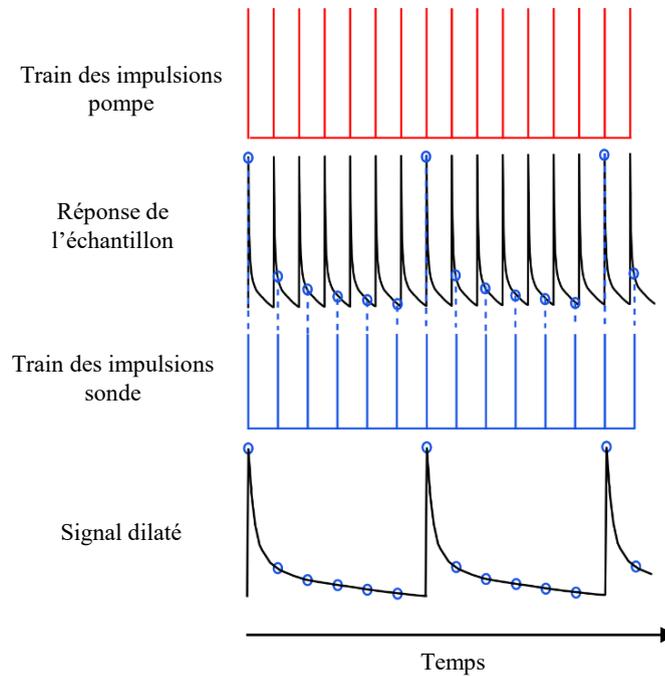


FIGURE 2.3 – Principe de la thermoréfectance pompe-sonde hétérodyne, d'après [180].

un léger décalage sur le taux de répétition de l'un par rapport à l'autre, on obtient un décalage croissant entre les impulsions. Cette configuration permet donc de s'affranchir de tous les problèmes provenant de la ligne à retard mécanique.

La figure 2.3 illustre le principe de fonctionnement de la technique hétérodyne. Dans notre configuration, les deux lasers sont décalés en fréquence avec un battement $\Delta f = 700$ Hz. Le laser pompe a une fréquence de répétition $f_p = 48,1$ MHz ($T_p = 20,8$ ns), d'où $f_s = f_p - \Delta f = 48\,099\,300$ Hz. Cette fréquence de battement génère une constante de retard incrémentale $\delta t = \Delta f \cdot 1/f_p \cdot 1/f_s \approx 300$ fs à chaque impulsion pompe.

Cette technique de décalage dans le temps est dite stroboscopique. Elle supprime la nécessité d'utiliser une ligne à retard mécanique. Le signal de thermoréfectance mesuré est ainsi dilaté dans le temps (figure 2.3). Cette dilatation temporelle dépend uniquement de la fréquence de répétition du laser pompe et du battement Δf . La relation entre le temps physique et le temps dilaté est la suivante :

$$t_{\text{physique}} = t_{\text{dilaté}} \times \Delta f / f_p = t_{\text{dilaté}} \times 1/68714. \quad (2.18)$$

D'où une multiplication du temps dilaté par $\Delta f / f_p$ pour ramener la réponse de l'échantillon dans le temps physique (réel).

2.3.2.3/ BANC POMPE-SONDE HÉTÉRODYNE

Une plateforme pompe-sonde femtoseconde hétérodyne est utilisée pour la caractérisation des échantillons au cours de cette thèse. Elle a été développée et mise en place en collaboration avec le laboratoire du LOMA (Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine) lors de la thèse de G.Dodane [180]. Elle utilise une technique d'échantillonnage hétérodyne, appelée ASOPS pour ASynchronous OPTical Sampling [181, 182]. Une photographie du montage expérimental est présentée dans la figure 2.4. Les différents instruments sont disposés sur une table optique montée sur vérins pneumatiques, ce qui permet une isolation contre les vibrations solidiennes ambiantes. Deux lasers Ytterbium sont utilisés : pompe et sonde, représentées respectivement en bleu et vert sur le montage simplifié dans la figure 2.5. Ces deux cavités génèrent des impulsions lasers à la longueur d'onde $\lambda = 1030$ nm. Des cristaux de génération de second harmonique (SHG) sont utilisés pour doubler ces fréquences, et diviser la longueur d'onde par deux, à 515 nm. Deux lames dichroïques, placées sur les trajets des deux faisceaux à leurs sorties séparent l'infrarouge (IR) non converti du visible. Les faisceaux IR restants sont utilisés pour générer l'horloge de l'acquisition dans la partie synchronisation. Un cube polariseur (PBS1) combine les deux faisceaux IR avant de les focaliser sur une photodiode GaP, utilisée comme diode à deux photons. Un filtre infrarouge (IF 1030), permet de filtrer un éventuel résidu de visible réfléchi par les lames dichroïques. Lors de la coïncidence, les deux faisceaux IR arrivent sur la zone sensible de la photodiode en superposition spatiale et temporelle. Cela permet ainsi à la photodiode GaP, non sensible à 1030 nm, de générer un courant par effet non-linéaire.

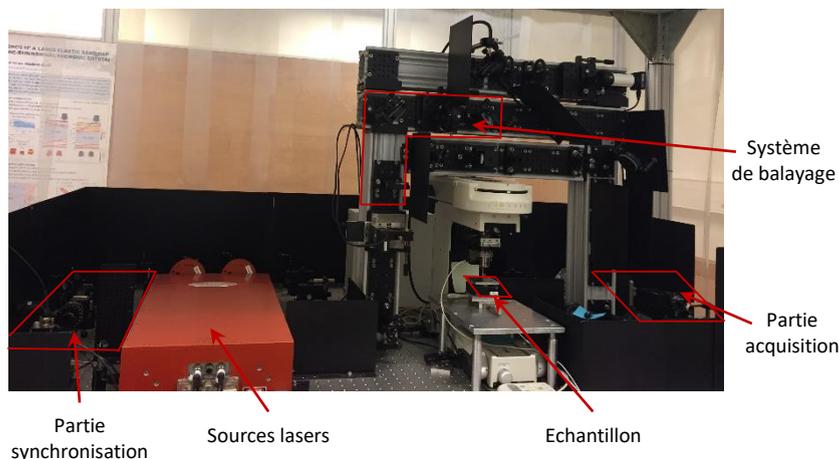


FIGURE 2.4 – Photo du banc optique pompe-sonde femtoseconde hétérodyne.

Sur chaque trajet pompe et sonde, est présent un élargisseur de faisceau, qui permet de grandir transversalement le faisceau pour couvrir la totalité des pupilles d'entrée des objectifs et aussi de corriger la différence de divergence entre les deux faisceaux afin d'avoir une meilleure résolution spatiale. Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau pompe à 515 nm (en bleu sur la figure 2.5) passe à travers un système optique de balayage, dans lequel une lentille montée sur une platine de translation déplace le spot laser dans les deux directions transverses x et y . Le faisceau sonde à 515 nm (en vert sur la figure 2.5),

quant à lui, est divisé en deux faisceaux à l'aide d'un cube non polariseur. Le premier faisceau (référence) est focalisé sur la première entrée du détecteur différentiel. Alors que le deuxième faisceau se combine avec le faisceau pompe à l'aide d'un cube polariseur avant de se focaliser à la surface de l'échantillon. La focalisation se fait sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. Le faisceau sonde, après réflexion sur l'échantillon, est réfléchi par le cube polariseur et il est finalement focalisé sur la deuxième entrée du détecteur différentiel. En utilisant une détection différentielle pour mesurer les variations de réflectivité, on diminue les problèmes dus aux variations de puissance du laser et on améliore la conversion analogique numérique des cartes d'acquisition.

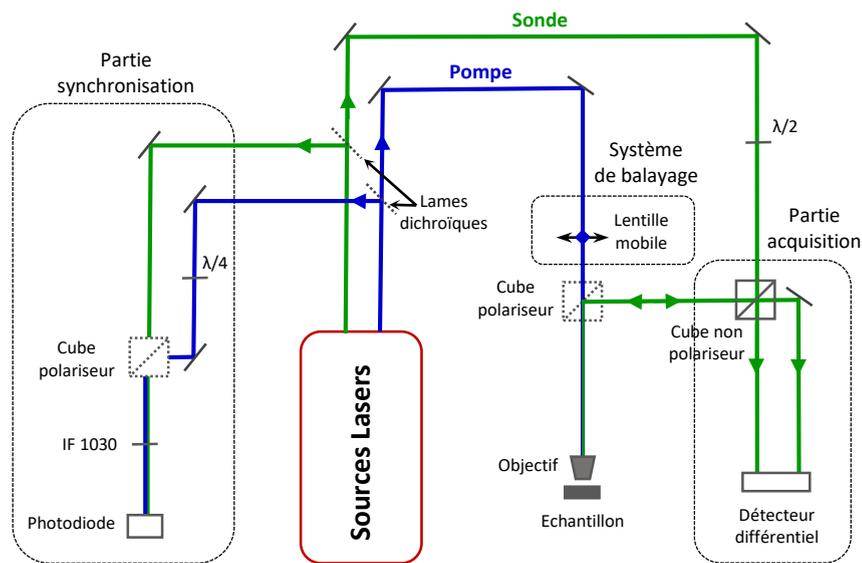


FIGURE 2.5 – Schéma simplifié du principe de la plateforme pompe-sonde. Les trajets optiques des faisceaux laser pompe et sonde sont représentés respectivement en bleu et vert. Des lames d'ondes sont utilisées en combinaisons avec les cubes polariseur pour contrôler les puissances optiques. IF : filtre interférentiel ; $\lambda/2$: lame demi-onde ; $\lambda/4$: lame quart d'onde.

2.3.2.4/ EXEMPLES DE CARACTÉRISATIONS

Le défi de la technique de thermoréfectance réside dans sa polyvalence, qui permet de déterminer plusieurs propriétés élastiques et thermiques, notamment la conductivité thermique et la résistance thermique d'interface.

– MESURES DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES

L'effet thermique d'une impulsion pompe est usuellement mesuré, avec les faisceaux lasers pompe et sonde superposés. La courbe 2.6 est obtenue en mesurant la variation de réflectivité de la surface de l'échantillon en fonction du temps. L'échantillon est composé d'un film mince d'or (Au) sur un substrat de silicium. L'absorption du faisceau pompe par

les électrons et la transmission de l'énergie aux phonons entraîne une augmentation brutale de température. La variation de la réflectivité est donc maximale à cet instant qui correspond au pic de coïncidence temporelle. Ensuite, une lente décroissance thermique du signal a lieu, ce qui correspond au refroidissement de la surface, dû à la dissipation de la chaleur dans l'échantillon. L'étude de cette décroissance thermique permet d'extraire les propriétés thermiques de l'échantillon (conductivités thermiques, résistances thermiques d'interface, etc.). Un ajustement entre les courbes expérimentales et les courbes obtenues par simulations d'un modèle théorique permet d'obtenir certaines de ces propriétés. On y reviendra dans le chapitre prochain.

– MESURES DES PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

Les échos acoustiques – A la suite de l'impulsion pompe, une onde élastique se propage dans le matériau et arrive à l'interface métal/substrat. Une partie de l'onde est transmise dans le substrat, et l'autre partie est réfléchiée par cette interface. Une série d'échos modifie périodiquement la réflectivité à la surface de l'échantillon. La période de ces échos dépend de l'épaisseur de la couche et de la vitesse longitudinale dans le milieu. Connaissant l'un des deux paramètres, une évaluation du second est possible.

Un aspect important de l'approche de mesure pompe-sonde est la collecte de données acoustiques picosecondes dans la même expérience utilisée pour mesurer les signaux thermiques. Dans la figure 2.6, on peut remarquer la présence des échos acoustiques dans les premiers instants ($t < 1000$ ps). Le temps moyen entre deux échos $\Delta T = 118.5 \pm 1$ ps, correspond au temps nécessaire pour faire un aller retour dans le film métallique.

$$\Delta T = \frac{2d}{V} \quad (2.19)$$

Avec une épaisseur $d = 190 \pm 5$ nm de la couche métallique (Au), il est possible de déterminer la vitesse de propagation de l'onde longitudinale dans le film d'or $V = 3206 \pm 100$ m.s⁻¹. Cette vitesse expérimentale est légèrement inférieure à la vitesse théorique de l'or massif $V_{massif} = 3240$ m.s⁻¹ [180] mais cette dernière reste dans la zone d'incertitude. A noter que la méthode de dépôt de la couche a une influence en particulier sur la densité et par la suite sur la vitesse de propagation [183, 184].

Un deuxième exemple de mesure, concerne le projet PhoRest mené dans notre institut par S. Benchabane-Gaiffe. Ce projet a pour ambition de concevoir des systèmes complexes de résonateurs phononiques couplés par la surface, capables d'assurer un contrôle accru de la propagation des ondes élastiques. Les résonateurs phononiques prennent la forme de piliers cylindriques de taille micrométrique. Ils sont déposés par croissance induite par faisceau d'ions focalisés (IBID pour Ion-Beam Induced Deposition en anglais). Le matériau résultant de cette technique de dépôt est constitué d'un mélange de 53%at. de carbone, 28%at. de platine et 19%at. de gallium. Le but était de déterminer la vitesse de propagation de l'onde longitudinale dans ces piliers afin de déterminer les propriétés mécaniques du matériau déposé.

La figure 2.7 (a) présente deux images au microscope électronique à balayage pour deux

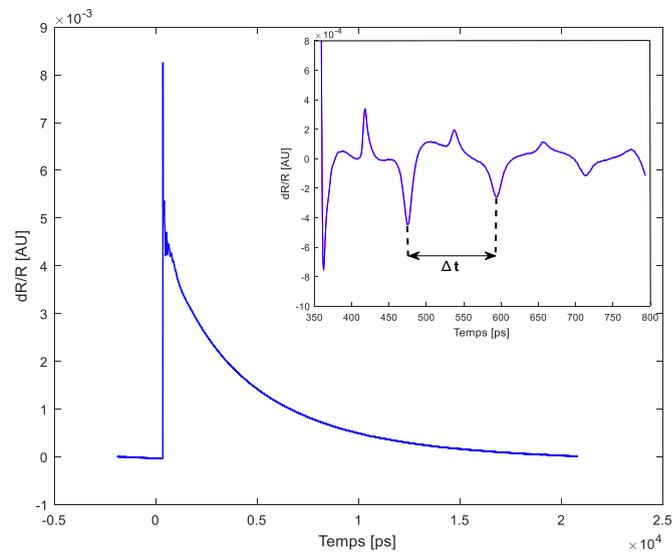


FIGURE 2.6 – Visualisation des échos acoustiques sur un échantillon composé d'un film mince d'or (Au) déposé sur un substrat de silicium (Si). Insert : Agrandissement de la courbe de thermorélectance sur les premiers instants après la coïncidence (en retirant la contribution thermique).

piliers de tailles différentes, qui seront utilisés pour la caractérisation. Le pilier à étudier ici est de diamètre $10\ \mu\text{m}$ et de hauteur $0.4\ \mu\text{m}$.

Le résultat de sa caractérisation est reporté sur la figure 2.7 (b). La courbe montre la variation de la réflectivité de la surface du pilier mesurée en fonction du temps. On peut remarquer que la mesure de la période des échos est bruitée, à cause de la faible puissance du faisceau pompe utilisée, afin de ne pas abimer (oxyder) le pilier. En mesurant le temps moyen entre deux échos, il est possible de calculer la vitesse de propagation de l'onde longitudinale dans le pilier $V \approx 4500 \pm 300\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les ondes élastiques de surface – Afin d'étudier la propagation des ondes de surface, un balayage spatial du faisceau pompe par rapport au faisceau sonde est réalisé. Une étude précédente [60] a montré que pour les échantillons GLAD, un balayage suivant une demi-croix dont les axes coïncident avec les axes x et y , est suffisant.

La figure 2.8 présente la variation relative de la réflectivité (dR/R) en fonction du temps et de la distance pompe-sonde, le long de la direction x pour un film de tungstène déposé par pulvérisation cathodique. Le balayage est effectué sur $50\ \mu\text{m}$ sur chacun des bras de demi-croix. Les mesures sont réalisées sur 51 points répartis par axe, soit une résolution spatiale de $1\ \mu\text{m}$.

Une double transformée de Fourier temporelle et spatiale (ou transformée 2D) a été appliquée aux données de la courbe précédente. Cela permet d'obtenir les courbes de dispersion des ondes considérées, reportées sur la figure 2.9. Deux modes qui parcourent la surface de l'échantillon, peuvent être bien observés. Une première onde de type Rayleigh, ayant la plus grande énergie, est la plus lente. On constate que son amplitude diminue proportionnellement à l'inverse de la distance. La deuxième onde correspond

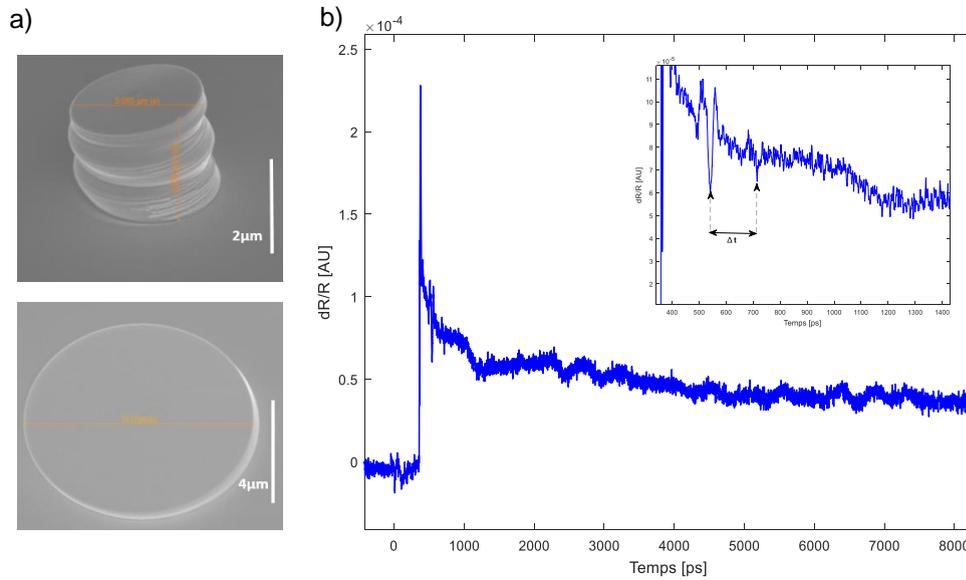


FIGURE 2.7 – (a) Images au microscope électronique à balayage (MEB) de deux piliers déposés par IBID, de géométrie différente. (b) Visualisation des échos acoustiques d'un pilier de diamètre 10 μm et de hauteur 0.4 μm .

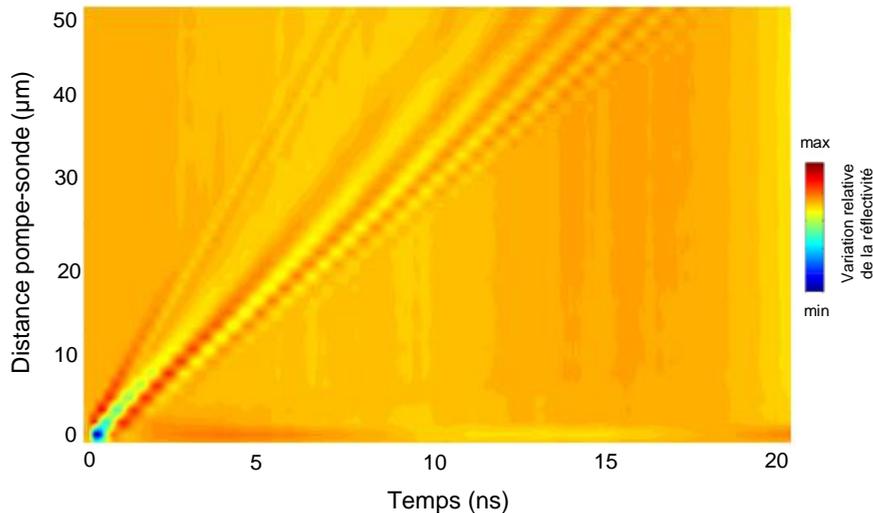


FIGURE 2.8 – Variation de la réflectivité relative (après retrait de la partie thermique) en fonction du temps et de la distance pompe-sonde pour un film de tungstène conventionnel déposé par pulvérisation et en suivant la direction x .

au mode de Sezawa qui est la plus rapide. La pente locale de ces courbes de dispersion correspond directement aux vitesses de groupe. On obtient pour cet échantillon de tungstène (350 nm d'épaisseur) une vitesse moyenne de 2200 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'onde de Rayleigh et une vitesse de 4600 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'onde de type Sezawa à $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$.

Les impulsions courtes de la pompe excitent les ondes avec des fréquences dans la gamme des GHz et avec des longueurs d'onde de quelques micromètres. Le comportement dispersif de l'onde de Rayleigh (dû à la structure film sur substrat) est bien ob-

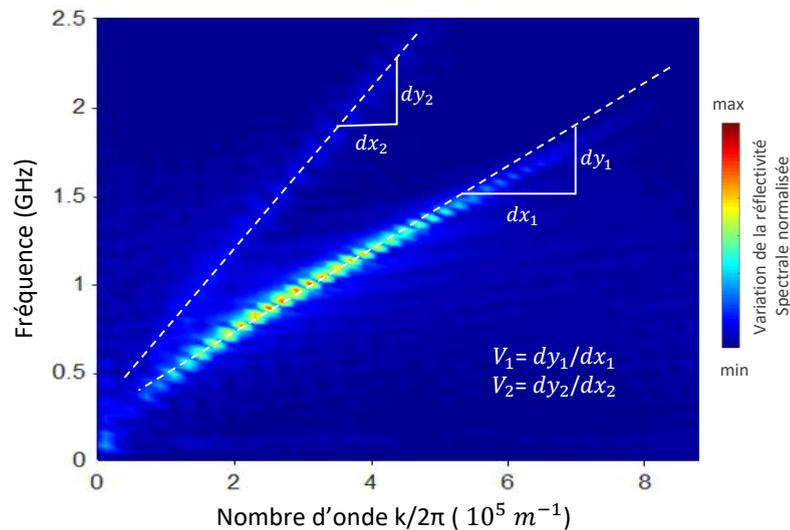


FIGURE 2.9 – Courbe de dispersion suivant la direction x des ondes observées, obtenue à partir de la variation de la réflectivité relative en fonction des fréquences spatiales et temporelles. Les fréquences et les nombres d'ondes correspondant à la variation de réflectivité la plus élevée (niveau rouge foncé sur l'échelle de réflectivité spectrale normalisée) ont été utilisés pour déterminer les vitesses des ondes.

servé : les tracés de fréquence en fonction du nombre d'onde ne présentent pas de comportement linéaire. Ce type d'onde a fait l'objet de nombreux travaux en acoustique picoseconde [185, 186, 187]. L'intérêt de ces ondes est que leurs courbes de dispersion renseignent sur les propriétés élastiques des couches qu'elles parcourent (épaisseurs, densité, constantes élastiques) [188, 189].

Dans la suite de ce chapitre, le banc de mesure pompe-sonde sera utilisé pour étudier la propagation des ondes de surface, notamment l'onde de Rayleigh, dans des films microstructurés par la technique GLAD.

2.4/ PROPAGATION DES ONDES ÉLASTIQUES À LA SURFACE DE FILMS GLAD

Le procédé de fabrication influence évidemment la structuration résultante. De cette manière, les films minces préparés par des procédés de pulvérisation classiques présentent des propriétés isotropes dans le plan. Lors du dépôt de couches minces certaines techniques spécifiques, notamment la technique GLAD, permettent de produire des structures anisotropes. Dans cette partie on s'intéresse à l'influence de la nature du matériau sur la croissance anisotrope et les propriétés physiques résultantes. Ces résultats ont été publiés en partie dans la revue Applied Surface Science [77].

2.4.1/ CORRÉLATION ENTRE LA MICROSTRUCTURATION ET L'ANISOTROPIE

2.4.1.1/ PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS ET VISUALISATION MEB

Deux films minces en W et Au ont été déposés par pulvérisation cathodique en utilisant la technique GLAD, sur des substrats de silicium (100). Les cibles métalliques de W et Au (51 mm de diamètre et de pureté 99,9 at.%) ont été pulvérisées avec un courant constant $I_W = 200$ mA et $I_{Au} = 20$ mA, respectivement. Une enceinte de dépôt de 40 L de volume pompée à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire en série avec une pompe primaire, permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-8} mbar. Une pression de pulvérisation d'argon de 4×10^{-3} mbar a été utilisée pendant tous les dépôts. Aucun chauffage externe n'a été appliqué pendant la phase de croissance et les dépôts ont été réalisés à température ambiante. Le temps de dépôt a été ajusté de manière à obtenir une épaisseur moyenne de film t_f , approximativement égale à 400 nm. La technique GLAD a été mise en œuvre afin de produire des architectures en colonnes normales et inclinées. Dans cette étude, l'angle d'incidence α était de 0° et 80° pour W et Au. Le porte-substrat était stationnaire ($\phi = 0$ rev.h $^{-1}$). La distance cible-substrat (du centre à centre) était de 65 mm.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour visualiser la surface et la section transversale (en clivant l'échantillon) des films avec un microscope à émission de champ «Dual Beam SEM FEI Helios Nanolab 600i». La figure 2.10 présente les images MEB obtenues, une vue en surface et une vue en coupe des films Au et W déposés suivant le procédé de dépôt de pulvérisation cathodique classique ($\alpha = 0^\circ$). Ces films présentent des morphologies typiques des films métalliques, une microstructure lisse et colonnaire est clairement visible pour le film de tungstène (a et c). Ce type de microstructure est en corrélation avec la première zone des modèles de zone de structure (SZM) communément rapportés dans la littérature pour les revêtements déposés par pulvérisation cathodique [24, 190]. En se basant sur le rapport T_s/T_m (avec T_s la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau), un tel rapport est inférieur à 0,1 pour les films W préparés avec les conditions de fonctionnement (pression de pulvérisation d'argon 4×10^{-3} mbar et pas d'échauffement externe du substrat). Il est important de noter que le tungstène est constitué d'atomes lourds avec un mouvement adatomique limité sur le film en croissance. Ainsi, un film mince et dense est obtenu. Pour le film d'au déposé dans les mêmes conditions de pulvérisation que le W, observé sur les images MEB de la figure 2.10 (b et d) et $T_s/T_m = 0,25$. Ces conditions opératoires tendent à produire une morphologie de film correspondant à la zone de transition, à savoir la zone T, selon SZM [191]. La croissance est fortement soumise à une compétition de croissance entre les grains. La diffusion de surface est favorisée et la surface présente un aspect plus granulaire dans les films Au que W.

Cependant, pour les dépôts avec un angle $\alpha = 80^\circ$, la morphologie de la surface est clairement différente : une structure colonnaire inclinée et poreuse (figure 2.11). Le modèle SZM récemment proposé par Mukherjee et Gall [192] pour des conditions d'ombrage extrêmes, semble être plus adapté aux films GLAD. En supposant une température homologue T_s/T_m de 0,1 et 0,25 respectivement pour les dépôts W et Au, on peut s'attendre

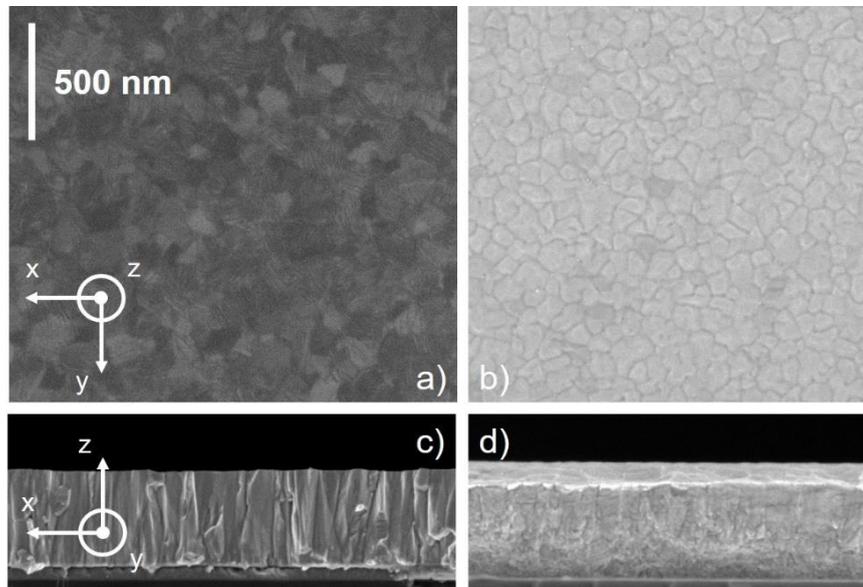


FIGURE 2.10 – Observations MEB des surfaces (a et b) et des plans de coupe (c et d) des films minces de W (a et c) et Au (b et d), déposés par pulvérisation cathodique avec une incidence normale de flux de particules ($\alpha = 0^\circ$).

à plus de colonnes minuscules et fibreuses pour les films W. Cela est en bon accord avec les images MEB de la figure 2.11, où les colonnes Au sont plus connectées les unes aux autres en raison d'une plus grande diffusion de surface des particules pulvérisées en lien avec une température homologue plus élevée que celle du W. L'angle des colonnes élevé obtenu pour Au par rapport à W est également lié à la longueur d'auto-diffusion des atomes impactant le film en croissance. Étant donné que l'énergie d'auto-diffusion de surface pour Au et W est respectivement de 0,347 eV et 3,10 eV [193, 194] et en supposant que tous les autres paramètres de dépôt restent constants, la longueur d'auto-diffusion d'Au est supérieure à celle de W, ce qui conduit à un angle de colonne plus élevé dans les films Au ($\beta_{Au} = 57^\circ$ alors que $\beta_W = 41^\circ$).

On remarque que la morphologie de surface est clairement différente entre Au et W, comme le montrent les figures 2.11 (a) et (b). La vue de dessus des films Au présente un aspect nodulaire en surface, avec des colonnes plus ou moins connectées les unes aux autres, réparties de manière aléatoire et orientées dans la direction du flux de particules. Il est également intéressant de noter que les sommets des colonnes présentent plusieurs sous-colonnes, qui sont assez groupées et séparées par des vides. Cette morphologie de surface est en corrélation avec le mécanisme d'ombrage limité et la diffusion de surface des particules pulvérisées, qui devient significative pour Au. En revanche, une croissance transversale est plutôt observée pour les films de tungstène. Une faible diffusion des atomes de W et un point de fusion élevé favorisent l'effet d'ombrage. Les colonnes peuvent croître le long de la direction y (perpendiculaire au flux de particules) donnant lieu à un évasement de la section transversale de la colonne. Les colonnes sont plus connectées le long de cet axe et présentent des régions de vide importantes. L'effet d'ombrage est bien plus important pour ces films. Il a une tendance à élargir les colonnes

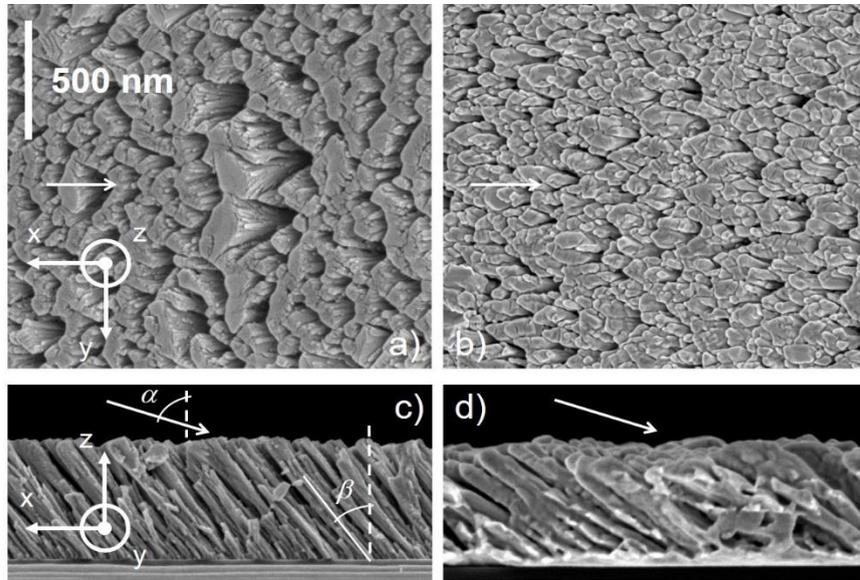


FIGURE 2.11 – Observations MEB des surfaces (a et b) et des plans de coupe (c et d) des films minces de W (a et c) et Au (b et d), déposés par GLAD avec un angle ($\alpha = 80^\circ$). Les flèches blanches indiquent la direction du flux de particules, ($\beta_W = 41^\circ$ et $\beta_{Au} = 57^\circ$).

et entraîne ainsi une anisotropie structurale.

2.4.1.2/ MESURES POMPE-SONDE

La plateforme pompe-sonde femtoseconde est utilisée pour caractériser l'ensemble des échantillons GLAD. Pour cela, un balayage spatial du faisceau pompe par rapport au faisceau sonde a été réalisé suivant la direction x (parallèle au flux de particules) et y (perpendiculaire au flux de particules) pour chaque échantillon. Les courbes de dispersion de l'ensemble des échantillons sont présentées dans les figures 2.12 et 2.13. Elles ont été obtenues en calculant la FFT-2D (transformée de Fourier discrète à 2 dimensions) de la réflectivité relative en fonction du temps et de la position, pour $\alpha = 0^\circ$ et 80° .

Pour les films conventionnels W et Au (avec un angle $\alpha = 0^\circ$) et pour les directions x et y , les ondes de type Rayleigh sont les ondes élastiques les plus intenses (ayant la plus grande énergie) et c'est toujours le mode détecté le plus lent dans nos manipulations. On peut remarquer aussi la détection d'un deuxième mode plus rapide qui correspond à la première onde de Sezawa. Ce mode est identifié grâce à des simulations numériques par éléments finis, qui seront présentées au § 2.4.2. Les ondes pseudo-Rayleigh présentent un comportement dispersif (non linéaire). On observe un comportement isotrope dans le plan de ces films, ce qui est logique puisque le processus de pulvérisation classique ($\alpha = 0^\circ$) conduit à une microstructuration en colonne assez dense et isotrope dans le plan (comme précédemment montré sur la figure 2.10).

A partir de ces mesures, la vitesse de groupe a été calculée pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Ce nombre d'onde est choisi car il représente la valeur pour laquelle la variation de réflectivité est la plus grande. L'ensemble des résultats est regroupé dans

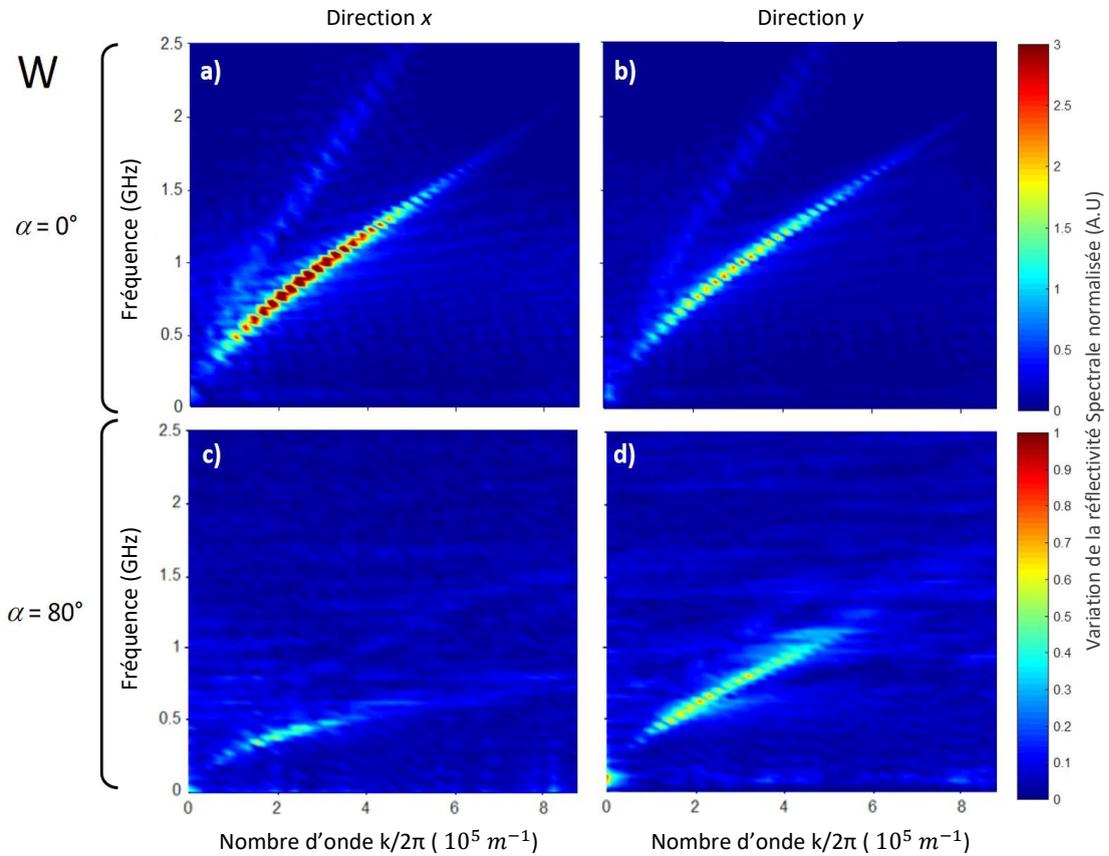


FIGURE 2.12 – Courbes de dispersion (fréquence en fonction du nombre d'onde) pour les films de W pour $\alpha = 0^\circ$ (a et b) et $\alpha = 80^\circ$ (c et d).

le tableau 2.1. Dans le même tableau sont aussi indiqués les coefficients d'anisotropie A définis comme le rapport de vitesse dans les directions x à y , $A = V_y/V_x$.

Pour ces films conventionnels, les vitesses du mode Rayleigh sont très similaires avec $V_x = 1710 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1730 \text{ m.s}^{-1}$ pour les films Au, et avec $V_x = 2220 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 2260 \text{ m.s}^{-1}$ pour les films W. Ces résultats confirment à nouveau les propriétés isotropes dans le plan des films déposés par pulvérisation pour $\alpha = 0^\circ$. Il est important de noter que ces vitesses sont supérieures aux vitesses des ondes de Rayleigh des métaux en massif, $V_{Au} = 1124 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_W = 2646 \text{ m.s}^{-1}$ [195] à cause de l'influence du substrat du silicium pour lequel $V_{Si} = 4917 \text{ m.s}^{-1}$ [195]. L'onde de Rayleigh se propage dans une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde ($\lambda = 2\pi/k$). Plus les films sont fins, plus le substrat influence la vitesse des ondes élastiques de surface.

Pour les films GLAD déposés avec un angle $\alpha = 80^\circ$ les courbes de dispersion sont différentes. L'onde de type Rayleigh reste le mode de propagation le plus intense. Une réduction des vitesses est clairement remarquée pour les deux directions x et y , comparées à celles mesurées avec des films déposés par pulvérisation classique. On peut remarquer que l'évolution dispersive est conservé pour ce mode et que le rapport signal sur bruit devient plus faible. En effet l'augmentation de l'angle d'incidence favorise la rugosité du film [196, 197], les films sont alors plus sensibles à l'oxydation. Une baisse de

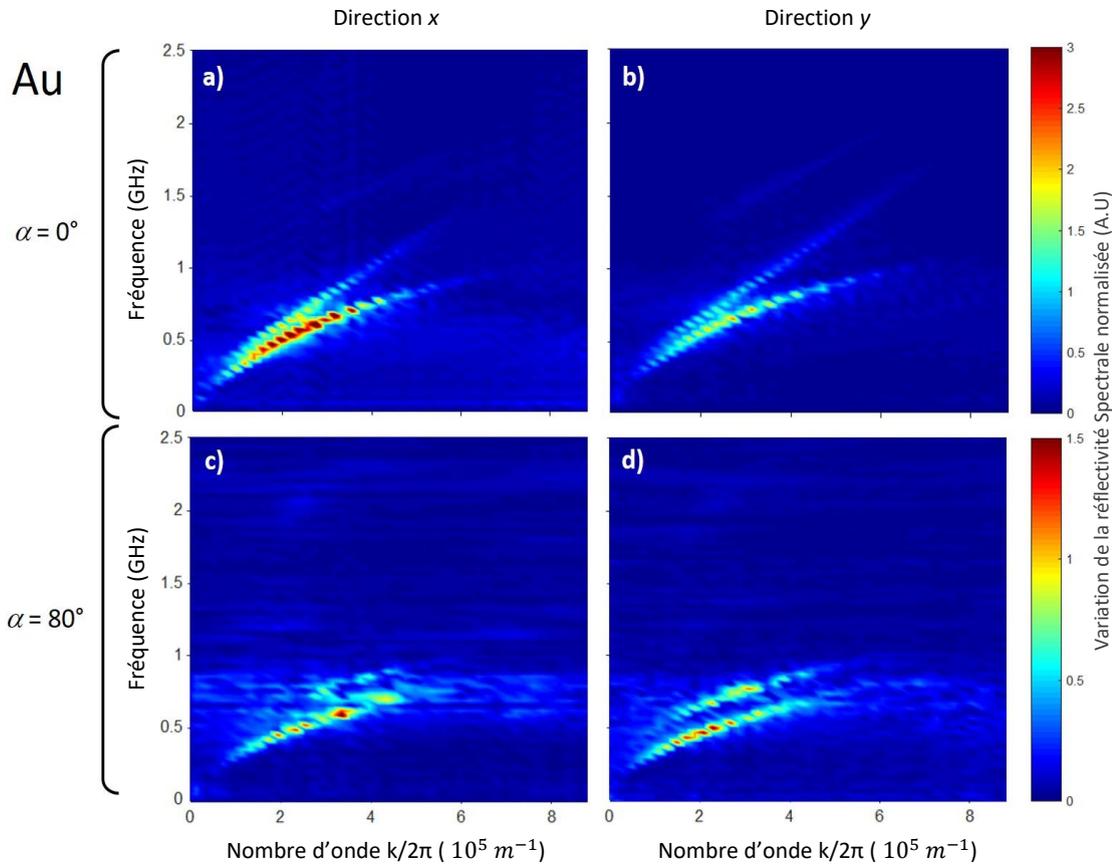


FIGURE 2.13 – Courbes de dispersion (fréquence en fonction du nombre d'onde) pour les films de Au pour $\alpha = 0^\circ$ (a et b) et $\alpha = 80^\circ$ (c et d).

la puissance du faisceau pompe utilisée est donc obligatoire afin de limiter l'oxydation des films. On obtient pour les films Au des vitesses : $V_x = 1180 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1230 \text{ m.s}^{-1}$ et pour les films de W des vitesses : $V_x = 920 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1640 \text{ m.s}^{-1}$. Pour les deux métaux, cette baisse est liée aux microstructures de vide produites pour un dépôt avec $\alpha = 80^\circ$ (les régions de vide entre les colonnes), d'où une diminution de la densité et par la suite une perturbation de la propagation des ondes élastique à l'interface des colonnes. Comme il est communément rapporté que la densité des films GLAD chute sensiblement pour des angles d'incidence $\alpha > 80^\circ$. D'après Grüner *et al.* [198], le rapport de la densité du film (GLAD) par rapport au film en massif (bulk) ($\rho_{GLAD} / \rho_{bulk}$) en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat α , peut être estimé par :

$$\frac{\rho_{GLAD}}{\rho_{bulk}} = \frac{t_f(bulk)}{t_f(GLAD)} \times \cos\alpha, \quad (2.20)$$

où $t_f(bulk)$ est l'épaisseur d'un film déposé dans les mêmes conditions sous incidence normale, $t_f(GLAD)$ l'épaisseur du film poreux déposé sur le substrat incliné, et α l'angle d'inclinaison du substrat. Pour un angle incident $\alpha = 80^\circ$, on obtient $\rho_{film} / \rho_{bulk} = 0,17$ et 0,13 respectivement pour les films Au et W. Cela revient à dire que la fraction du

Matériel	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	V_x (m.s ⁻¹)	V_y (m.s ⁻¹)	Anisotropie A
Or (Au)	0	0	1710 ± 50	1730 ± 50	1.01 ± 0,05
	80	57	1180 ± 50	1230 ± 50	1.04 ± 0,10
Tungstène (W)	0	0	2220 ± 50	2260 ± 50	1.02 ± 0,05
	80	41	920 ± 50	1640 ± 50	1.78 ± 0,15

TABLE 2.1 – Vitesses de groupe des ondes de Rayleigh pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour les directions x et y . Le coefficient d'anisotropie est calculé comme le rapport : $A = V_y/V_x$. L'angle β est mesuré à partir des images MEB des films observés sur la tranche.

vide dans les films est supérieure à 80%. Ainsi, la propagation des ondes élastiques est particulièrement perturbée à l'interface des colonnes du fait de cette microstructure très poreuse.

Il convient également de noter que le film W GLAD préparé avec $\alpha = 80^{\circ}$ présente une vitesse moins élevée le long de la direction x , avec $V_x = 920 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1640 \text{ m.s}^{-1}$. Un fort rapport d'anisotropie de 1,78 est donc noté pour l'échantillon de W, tandis que le film Au GLAD ne présente aucune anisotropie sur la propagation des modes de Rayleigh. Cette différence entre V_x et V_y est à nouveau liée à la microstructure du film GLAD, qui était observée dans les images MEB de la figure 2.11. Un élargissement de la section transversale de la colonne se produit dans les films W (où l'effet d'ombrage est dominant) et donne naissance à une forme elliptique avec le grand axe perpendiculaire au plan d'incidence du flux de particules. Une étude antérieure sur les films W GLAD [60] a montré une forte anisotropie, ainsi qu'une réduction des vitesses lorsque l'angle de dépôt est supérieur à 60° . Pour les films GLAD Au, l'effet d'ombrage prédomine toujours mais la diffusion en surface est moins négligeable par rapport au dépôt de films W. Une microstructure poreuse est également produite avec une croissance plus isotrope et donc, des vitesses similaires dans les directions x et y .

Il est intéressant de noter que ce comportement anisotrope de vitesse est en bon accord avec les résultats électriques. Les résistivités électriques des films W et Au sont considérablement modifiées dans les directions x et y lorsque α augmente de 0 à 80° [77]. Des comportements isotropes sont toujours observés pour les films Au, tandis qu'une résistivité anisotrope est mesurée dans les films W préparés avec un angle incident de 80° . Cette dépendance directionnelle de la résistivité électrique est liée aussi aux caractéristiques structurales anisotropes des colonnes inclinées W (élargissement de leur section transversale), tandis que les colonnes Au présentent une croissance plus symétrique en fonction de l'angle d'incidence.

2.4.1.3/ VALIDATION AVEC D'AUTRES MÉTAUX

Afin de valider plus largement la corrélation entre la structuration des films GLAD et la propagation anisotrope des ondes élastiques, de nouveaux échantillons avec différents métaux : argent (Ag), cuivre (Cu), zirconium (Zr) et molybdène (Mo), ont été déposés par la technique GLAD. L'angle d'incidence α était fixé à 80° et les épaisseurs des couches entre 300 et 500 nm. La figure 2.14 présente les images obtenues par microscope à balayage électronique des différents échantillons. Pour chacun d'entre eux, une vue de la surface et une vue en coupe sont montrées. Les flèches blanches indiquent la direction du flux incident de particules. Les films Au et W, déjà étudiés dans la partie précédente, sont rappelés afin de faire la liaison et de comparer les différentes morphologies.

Selon une première approximation, les films possèdent tous la même morphologie colonnaire inclinée générale. En effet, l'effet d'ombrage caractéristique de la technique GLAD se manifeste pour l'ensemble des échantillons. Cependant, la structure micrométrique spécifique des colonnes (par exemple, les angles d'inclinaison de la colonne et la rugosité de la surface de la colonne) sont différentes en raison de propriétés de croissance spécifiques aux matériaux.

Même si chaque film est déposé avec le même angle α , l'angle d'inclinaison de la colonne β est différent pour chaque matériau. Les colonnes du premier groupe (Au, Ag, Cu) sont considérablement plus inclinées que celles du deuxième (W, Zr, Mo). La dépendance du matériau rend difficile la prédiction de l'angle d'inclinaison de la colonne sans information préalable. La comparaison des images MEB révèle également des variations dans la structure à l'échelle micrométrique des caractéristiques colonnaires. Des différences subtiles peuvent être discernées entre les différentes colonnes, principalement dans la géométrie de regroupement des colonnes, la netteté des extrémités des colonnes et le niveau de rugosité de surface à l'échelle nanométrique le long des colonnes.

Pour le premier groupe, on peut remarquer à partir de la vue en coupe, que la taille et la forme des colonnes ne sont pas uniformes. De plus, les colonnes sont collées les unes aux autres. Les films d'Ag semblent très denses, au point où peu de structures en colonnes ont été observées. Néanmoins les colonnes ont un angle d'inclinaison observable dans la direction du flux, mais leur forme asymétrique rend difficile la détermination de cet angle. Comme expliqué précédemment pour les colonnes d'Au, elles sont plus connectées les unes aux autres en raison d'une plus grande diffusion de surface des particules pulvérisées, provenant d'une température correspondante plus élevée.

Cependant, les colonnes du groupe 2 présentent une nanostructure sensiblement différente avec une structuration bien définie. On peut remarquer aussi qu'il y a plus de vides entre les colonnes et un angle β plus faible. D'autre part, la morphologie en surface de tels films montre une rugosité de surface et une non uniformité sensiblement importantes. L'atténuation de la section transversale de la colonne se produit dans ces films (où l'effet d'ombrage est prédominant) et donne lieu à une forme globalement elliptique avec un grand axe perpendiculaire à la direction du flux de particules. Aussi les colonnes sont globalement plus connectées le long de cet axe et moins connectées dans l'autre axe, alors que les films minces du groupe 1 donnent lieu à une croissance symétrique des colonnes. L'effet d'ombrage prédomine toujours, mais la diffusion en surface est plus

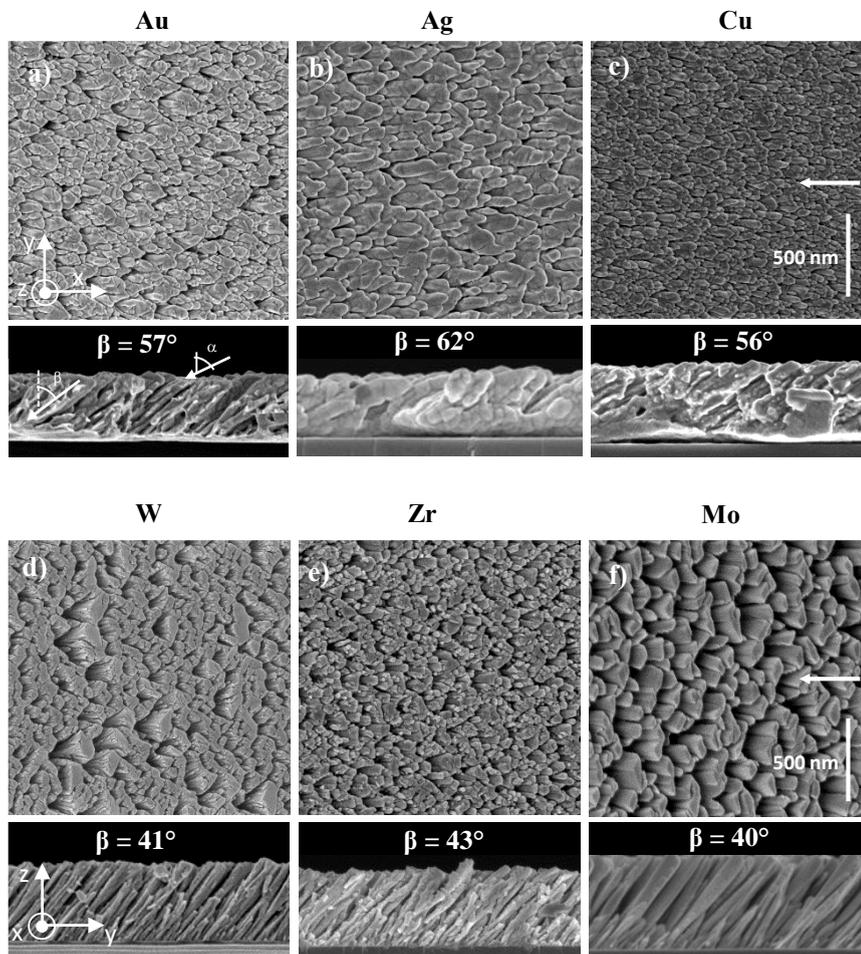


FIGURE 2.14 – Observations MEB de surfaces et de plans de coupe des films minces de a) Au ; b) Ag ; c) Cu ; d) W ; e) Zr ; f) Mo, déposés par la technique GLAD. Tous les films ont été déposés dans les mêmes conditions et avec un angle d'incidence $\alpha = 80^\circ$. Les flèches blanches indiquent la direction du flux de particules.

faible que pour le dépôt des films précédents. Une microstructure poreuse est également produite avec une croissance plus anisotrope.

L'ensemble des échantillons a été caractérisé suivant les axes x et y et traité de la même manière que les échantillons de la partie précédente. Une mesure de la vitesse de groupe a été effectuée pour l'ensemble des films pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. L'ensemble des résultats est regroupé dans la figure 2.15. Sur la figure, l'anisotropie de vitesse sont aussi calculés pour chaque échantillon. Les films Au, Ag et Cu ne présentent pas d'anisotropie au niveau de la vitesse du groupe entre les deux directions x et y et les facteurs d'anisotropie sont proches de 1. Alors que pour les autres échantillons – W, Zr et Mo – un fort rapport d'anisotropie est remarqué. Cette anisotropie mesurée est causée par la structuration des films, observée sur les images MEB de la figure 2.14. Cette microstructuration n'est pas isotrope : les trous possèdent un axe plus long dirigé suivant l'axe y perpendiculaire à la direction du flux de particules.

Bien que des structures GLAD puissent être facilement fabriquées dans de nombreux matériaux en utilisant les mêmes techniques générales, le dépôt spécifique et le comportement de croissance de chaque matériau sont différents. Chaque film présente des propriétés structurales spécifiques au matériau qui reflètent des différences dans les caractéristiques de croissance, telles que la diffusion atomique, les taux de nucléation, les distributions de flux de vapeur. Le comportement des propriétés élastiques des films GLAD est donc affecté par la morphologie des différentes microstructures, qui est liée directement aux mécanismes de croissance. Dans la partie suivante, on va montrer à l'aide de simulations numériques quels paramètres morphologiques jouent un rôle important sur l'anisotropie de propagation.

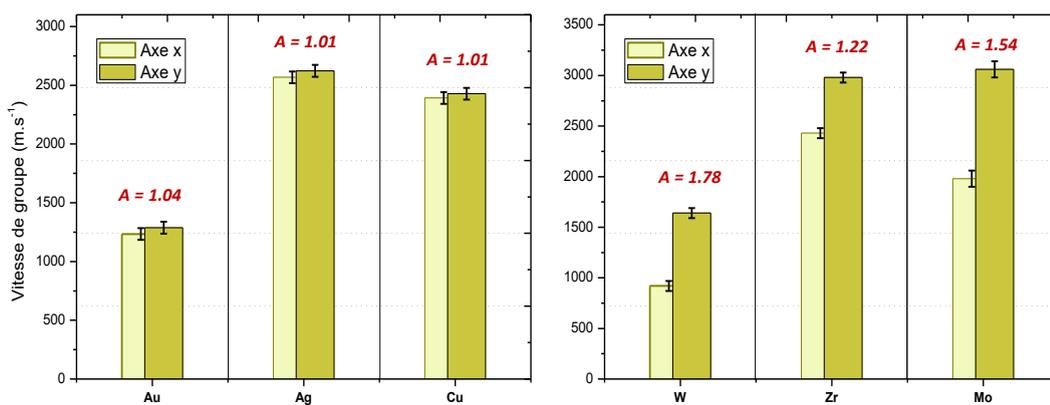


FIGURE 2.15 – Vitesse de groupe des ondes de Rayleigh pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour les directions x et y . Le coefficient d'anisotropie est calculé comme le rapport : $A = V_y/V_x$.

2.4.2/ ÉTUDE NUMÉRIQUE

Les résultats numériques présentés dans cette partie ont été obtenus grâce à un logiciel de modélisation par la méthode des éléments finis (finite element method : FEM en anglais), Comsol Multiphysics, qui permet de résoudre les problèmes sous forme d'équations aux dérivées partielles. Des simulations ont été réalisées pour étudier la propagation des ondes élastiques, afin de mieux comprendre la propagation anisotrope dans des milieux structurés.

On suppose un film mince comme étant un ensemble de structures périodiques de l'espace. On peut aussi restreindre le domaine d'étude à une seule cellule élémentaire. Afin de calculer les courbes de dispersion, on ajoute les conditions de périodicité du théorème de Bloch (équation 2.21) sur les surfaces orthogonales aux directions de propagations considérées.

$$u_j(x_m + a) = \exp(ik_m a) u_j(x_m), \quad (2.21)$$

où k_m représente le vecteur d'onde, et x_m la coordonnée dans la direction m correspondant à l'axe x et ou y , u_j est le déplacement dans la direction x , y ou z .

Dans ces simulations, on s'intéresse donc à une cellule élémentaire que l'on va répéter dans les deux directions de l'espace (x et y). Différentes cellules seront présentées dans la partie suivante.

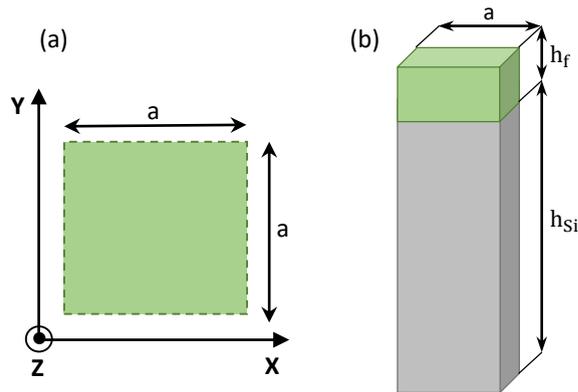


FIGURE 2.16 – Schéma de la cellule élémentaire considérée dans un repère (xyz) , pour la construction d'un réseau périodique. Les dimensions sont $a = 0,5 \mu\text{m}$, $h_f = 300$ et 400 nm , $h_{Si} = 25 \mu\text{m}$.

2.4.2.1/ MODÈLE AVEC FILM HOMOGÈNE

Afin d'étudier les différentes structures GLAD présentées dans ce chapitre, il est utile de revenir sur la dispersion d'un simple film homogène déposé avec un angle ($\alpha = 0^\circ$). Comme illustré sur la figure 2.16 (a), on considère une cellule élémentaire de forme carré placée sur un substrat de silicium. L'axe des z est choisi perpendiculaire à la surface et parallèle à l'axe de la cellule. Les conditions de périodicité sont implémentées via des conditions aux limites périodiques sur les faces orthogonales aux directions x et y . Un maillage tridimensionnel est utilisé et la structure est considérée comme infinie et périodique suivant les directions x et y . La face de dessous du substrat de silicium est fixée mécaniquement afin d'éviter le calcul des modes de surface sur cette face. La cellule élémentaire utilisée pour les simulations est de dimensions latérales $a = 0.5 \mu\text{m}$, une hauteur $h_f = 400 \text{ nm}$ pour l'échantillon de W et $h_f = 300 \text{ nm}$ pour le deuxième échantillon en Au. Ces épaisseurs ont été mesurées au profilomètre pour chaque échantillon. L'épaisseur du substrat a été prise relativement grande $h_{Si} = 25 \mu\text{m}$ afin de pouvoir calculer des modes de surface pour des faibles nombres d'onde (grandes longueurs d'onde), sans que ceux-ci soient affectés par la condition mécanique fixe de la face inférieure du substrat [199]. Les propriétés mécaniques des matériaux utilisés au cours de ces simulations sont présentées dans le tableau 3.2. Le silicium est considéré comme anisotrope, alors que le tungstène et l'or sont considérés isotropes.

Deux structures périodiques infinies ont été simulées sur la base du modèle décrit précédemment. La figure 2.17 présente les diagrammes de dispersion calculés pour les films homogènes : Au (a) et W (b). En raison de la symétrie de la structure, les mêmes résultats sont obtenus pour une propagation dans les deux directions x et y . Seuls les

Matériau	ρ [kg·m ⁻³]	c_{11} [GPa]	c_{12} [GPa]	c_{44} [GPa]
Silicium (Si)	2330	166	64	80
Tungstène (W)	19350	501	198	151
Or (Au)	19300	226	178	24

TABLE 2.2 – Propriétés mécaniques des matériaux utilisés dans les simulations numériques.

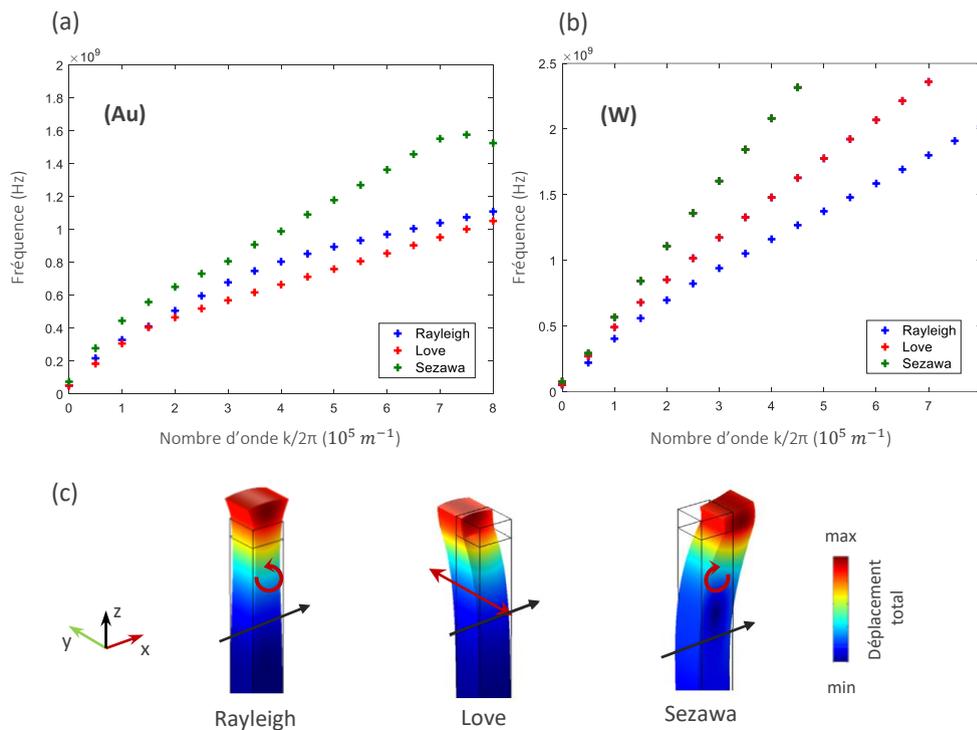


FIGURE 2.17 – Diagrammes de dispersion calculés, seuls les trois premiers modes propres sont représentés pour un film homogène de (a) W et (b) Au. (c) Distributions des déplacements pour les trois premiers modes représentés pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Les flèches noires indiquent la direction de propagation, les flèches rouges indiquent la polarisation.

trois premiers modes de surface ont été tracés, qui correspondent à des modes de surface dont les distributions des déplacements sont présentées en (c).

Le premier mode correspond au mode de Rayleigh qui se propage au voisinage de la surface avec une polarisation elliptique dans le sens anti-horaire par rapport à la direction de propagation. Ce mode correspond bien avec le premier mode expérimental comme il est présenté dans la figure 2.18. Les vitesses de groupe calculées pour $k/2\pi = 3 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ sont $V_{Au} = 1788 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $V_W = 2296 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est proche des résultats expérimentaux. Le deuxième mode correspond au mode de Love, c'est un mode transversal polarisé dans le plan horizontal. Il n'est pas observé expérimentalement. Cette absence peut être

expliquée par la symétrie de la source de l'excitation qui ne permet pas de générer efficacement un tel mode ou bien le fait que la variation de la réflectivité soit trop faible pour être détectée. Le troisième mode est le mode Sezawa. Il est similaire au mode de Rayleigh, mais avec une polarisation dans le sens horaire par rapport à la direction de propagation. Ce mode est détecté expérimentalement pour les deux échantillons, avec plus d'énergie pour le film de Au. Un très bon accord est trouvé entre la dispersion mesurée et celle simulée.

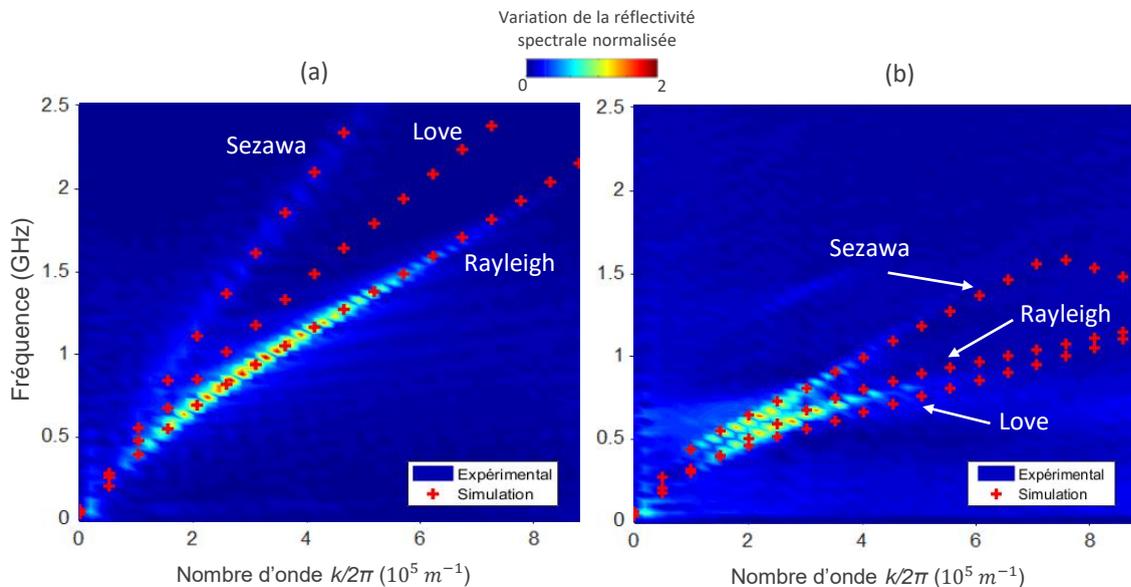


FIGURE 2.18 – Superposition des simulations numériques (en croix rouge) avec des courbes de dispersion expérimentales (fréquence en fonction du nombre d'onde) pour les films de (a) W et (b) Au pour $\alpha = 0^\circ$.

Cette première simulation a permis de confirmer la nature des modes observés expérimentalement pour les échantillons GLAD 0° . Un bon accord a été trouvé entre les courbes expérimentales et numériques des diagrammes de dispersion pour les deux modes : Rayleigh et Sezawa.

2.4.2.2/ PARAMÈTRES D'INFLUENCE SUR L'ANISOTROPIE

Afin d'étudier l'influence de la microstructuration des films GLAD sur la propagation des ondes acoustiques de surface, il est important d'étudier l'influence des différents paramètres géométriques de cette microstructuration. Pour cela, on conserve les mêmes conditions de simulations que précédemment avec le modèle homogène. La cellule élémentaire simplifiée sur laquelle le calcul sera réalisé est présentée dans la figure 2.19. Un trou de base rectangulaire, de longueur b et de largeur c , simulant la microstructure est creusé avec un angle $\beta = 0$ et 41° dans la couche de W. Les différentes simulations seront faites autour d'une structure de référence de dimension : $a = 0.5 \mu\text{m}$, $b = 0.4 \mu\text{m}$, $c = 0.2 \mu\text{m}$, $h_f = 0.4 \mu\text{m}$ et $h_{Si} = 25 \mu\text{m}$. Dans cette partie, seuls les deux modes correspondant aux modes de Rayleigh dans les deux direction x et y seront considérés.

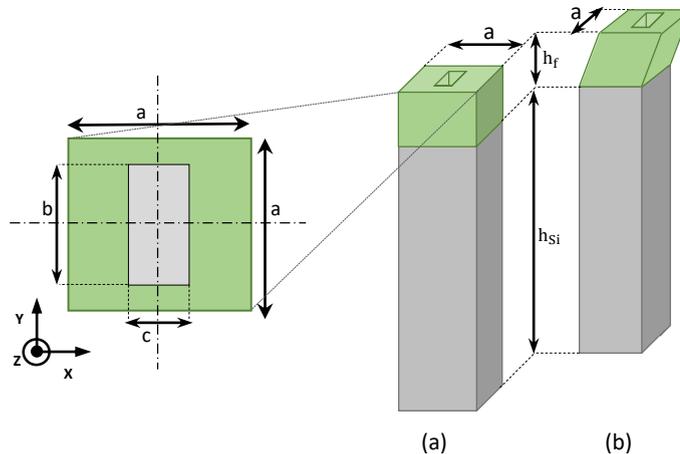


FIGURE 2.19 – Schéma de la cellule élémentaire utilisée pour les calculs, composée d'un substrat en Si (gris ; épaisseur h_{Si}) et d'un film de tungstène (vert ; épaisseur h_f). La position et les dimensions (longueur c et largeur d) du trou parallélépipédique creusé dans le film de tungstène sont indiquées. Les dimensions sont : $a = 0,5 \mu\text{m}$, $b = 0,4 \mu\text{m}$, $c = 0,2 \mu\text{m}$, $h_f = 0,4 \mu\text{m}$, $h_{Si} = 25 \mu\text{m}$; (a) trou droit ($\beta = 0^\circ$) et (b) trou incliné ($\beta = 41^\circ$).

– INCLINAISON

Le premier paramètre étudié est l'inclinaison des structures. La figure 2.20 présente le diagramme de dispersion des deux cellules élémentaires décrites dans la figure 2.19 (a) et (b), une première droite ($\beta = 0^\circ$) et une seconde identique mais dont le trou est incliné avec un angle $\beta = 41^\circ$. Cet angle correspond à l'inclinaison mesurée pour l'échantillon de tungstène déposé avec $\alpha = 80^\circ$. On peut remarquer que pour la direction y , les deux courbes présentent un comportement similaire. Pour la direction x , un faible ralentissement est observé dans la structure inclinée. Il semblerait que l'inclinaison des colonnes n'influe que peu sur l'anisotropie. On a donc choisi de poursuivre les simulations avec la cellule droite ($\beta = 0^\circ$), qui sera notre structure de référence.

– GÉOMÉTRIE

Le deuxième paramètre étudié est la géométrie du trou : la longueur et la largeur. La figure 2.21 présente les diagrammes de dispersion des modes de Rayleigh suivant x et y pour deux longueurs (a) et largeurs (b) différentes. Une longueur plus faible (de $0,4$ à $0,3 \mu\text{m}$) a une influence sur la dispersion de mode de Rayleigh suivant la direction x et par la suite une anisotropie plus grande. Cette influence est un peu plus faible pour la direction suivant y . La longueur du trou représentant l'espacement entre les colonnes dans la direction y , est l'un des paramètres géométriques qui a une influence sur la propagation du mode Rayleigh et par la suite sur l'anisotropie.

Une diminution de la largeur des trous (de $0,2$ à $0,1 \mu\text{m}$) ne conduit qu'à une légère variation sur la propagation des modes de Rayleigh selon x et y , qui sont légèrement ralentis. En réalité, ce paramètre a aussi une influence sur la forme du trou et par la

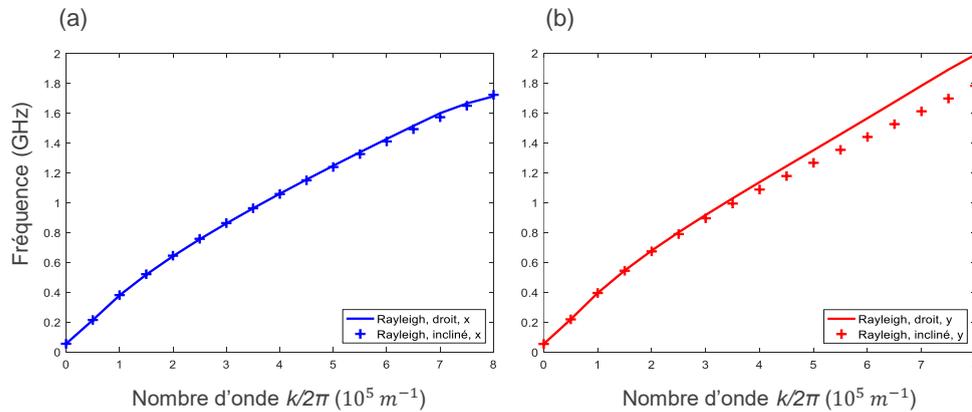


FIGURE 2.20 – Influence de l’inclinaison de la microstructuration sur la propagation des modes de Rayleigh dans les deux directions x (a) et y (b). Le diagramme de dispersion est calculé pour les deux cellules élémentaires droite et inclinée, présentées dans la figure 2.19. Les modes de Rayleigh de la structure sont présentés en traits continus pour un angle $\beta = 0^\circ$ et en croix pour $\beta = 41^\circ$.

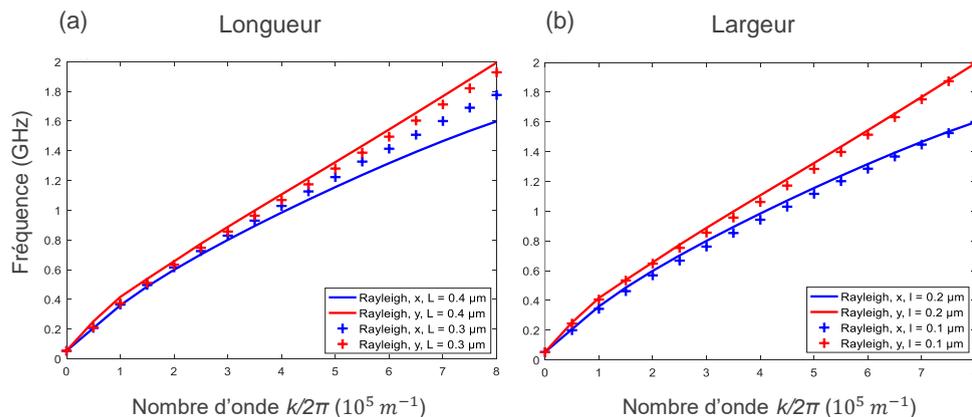


FIGURE 2.21 – Étude numérique de l’influence de la géométrie du trou sur la propagation des modes de Rayleigh dans les deux directions x et y . (a) Diagramme de dispersion de la cellule élémentaire droite (figure 2.21 (a)) de longueur égale à $0,4 \mu\text{m}$ (traits continus) et $0,3 \mu\text{m}$ (croix). (b) Diagramme de dispersion de la cellule élémentaire avec un trou de largeur égale à $0,1 \mu\text{m}$ (traits continus) et $0,2 \mu\text{m}$ (croix).

suite sur l’espacement suivant la direction x , mais il a moins d’influence sur l’anisotropie. On peut conclure que la longueur du trou est un paramètre influant dans l’anisotropie observée.

– POROSITÉ

Bien que l’anisotropie se soit avérée être liée au trou mis en œuvre dans le modèle, il existe un autre paramètre qui explique la diminution de la vitesse des ondes élastiques. Par rapport aux valeurs des matériaux massifs, la densité globale d’un film GLAD peut

être considérablement réduite car une grande partie du film est occupée par des régions de vide. Dans le modèle précédent, seulement les trous les plus grands à l'échelle micrométriques ont été pris en compte. Cependant, les trous les plus petits ont également une influence sur la propagation des ondes.

Depuis le travail de Biot [200] en 1956, plusieurs groupes ont étudié l'influence de la porosité sur la propagation des ondes élastiques. Des recherches antérieures axées sur des films de silicium poreux dopé indiquent que les vitesses des ondes de volume sont conformes à la loi de puissance suivante [201, 202] :

$$V = V_0 \times (1 - p)^\gamma, \quad (2.22)$$

où V et V_0 sont les vitesses des ondes longitudinales ou transverses, respectivement du matériau poreux et du matériau massif, p est la porosité du matériau et γ un paramètre empirique, proche de un, qui dépend de la nature de l'onde, de la porosité et du matériau.

Pour comprendre la dépendance des propriétés élastiques du film GLAD en fonction de la porosité, on introduit une porosité de 40%, soit une densité de 60% par rapport au matériau massif, dans le modèle. L'implémentation de cette porosité a été faite en négligeant la densité de l'air par rapport à la densité du film déposé, la densité ρ du film nanoporeux est donnée par :

$$\rho = \rho_0 \times (1 - p), \quad (2.23)$$

où ρ_0 est la densité du matériau en massif. Ainsi, les constantes élastiques sont modifiées en implémentant la réduction des vitesses dans l'équation de vitesse des ondes acoustiques suivante [203] :

$$V = \sqrt{c_{xx}/\rho}, \quad (2.24)$$

où c_{xx} représente la constante élastique dans le cas général, c_{11} pour l'onde longitudinale et c_{44} pour l'onde transverse. On obtient finalement les nouveaux paramètres mécaniques du tungstène calculés : $\rho = 11580 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_{11} = 108 \text{ GPa}$ et $c_{44} = 32 \text{ GPa}$ (en prenant $\gamma = 1$).

La figure 2.22 présente les diagrammes de dispersion des modes de Rayleigh suivant x et y pour notre structure de référence (figure 2.19 (a)), avec les paramètres classiques du tungstène et une deuxième identique mais avec les nouveaux paramètres mécaniques incluant une porosité de 40%, ce qui donne une porosité globale de 59,2%. On peut observer une réduction des vitesses au niveau de la structure poreuse dans les deux directions. Les vitesses de groupe mesurées pour $k/2\pi = 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ diminuent, avec V_x passant de 1551 à 1240 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et V_y passant de 2233 à 1950 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette diminution confirme l'influence de la nanoporosité sur le ralentissement des ondes élastiques. Il est probable que le tungstène poreux déposé par la technique GLAD suit une loi similaire, ce qui expliquerait aussi les réductions expérimentales des vitesses.

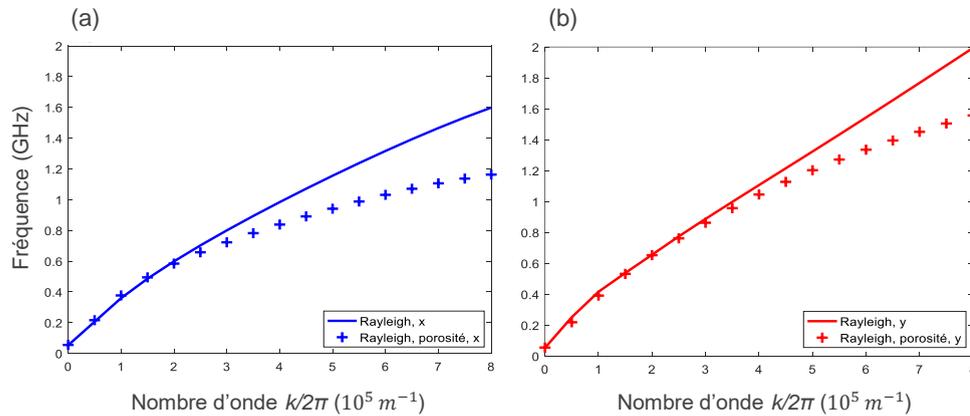


FIGURE 2.22 – Influence de la porosité sur la propagation des modes de Rayleigh. Diagramme de dispersion de la cellule élémentaire représentée dans la figure 2.19 (a) (traits continus) et de la même structure avec les nouveaux paramètres mécaniques incluant une porosité de 40% (croix), dans les deux directions x (a) et y (b).

L'ensemble de ces simulations a permis d'étudier l'influence des différents paramètres sur la dispersion des ondes et par la suite sur l'anisotropie. Le modèle simplifié montre une forte dépendance à la géométrie des trous, alors que l'inclinaison de la structure n'influence que légèrement la dispersion suivant la direction perpendiculaire aux flux de particules (axe y). La réduction des vitesses de groupe est aussi attribuée à la nanoporosité, qui joue un rôle important.

2.4.2.3/ MODÈLES AVEC STRUCTURE PLUS COMPLEXE

Comme il a été montré précédemment, le dépôt GLAD 80° présente deux sortes de morphologies de colonnes qui dépendent de la nature du métal pulvérisé. On s'intéresse dans cette partie à étudier deux types de métaux avec deux morphologies différentes : le premier est l'or qui donne naissance à des colonnes de forme plus circulaires et le deuxième est le tungstène qui présente des formes hétérogènes globalement elliptiques. La figure 2.23 rappelle les deux images MEB observées pour les deux échantillons GLAD 80° : Au (a) et W (b), qui serviront comme échantillons de référence pour nos simulations. Afin de vérifier le lien entre l'anisotropie de la structuration et celle de la propagation de l'onde de Rayleigh, deux modèles simplifiés, avec une structure plus complexe que celle de la figure 2.19, ont été proposés (c) et (d).

– STRUCTURATION ISOTROPE (AU)

Un modèle simplifié est utilisé pour la simulation sous forme d'une cellule élémentaire. Pour modéliser la microstructuration, un trou en forme de losange avec quatre cotés égaux et incurvés, nommé "carreau" est utilisé (figure 2.23 (c)). Une opération d'extrusion permet d'obtenir la géométrie du trou en 3D. Ce trou est ensuite creusé dans la couche d'or. Plusieurs géométries ont été testées, afin de proposer un modèle qui

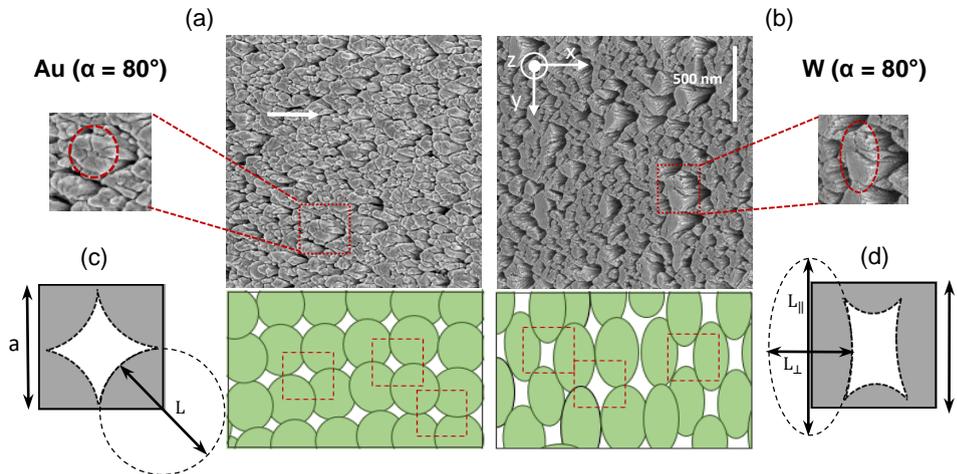


FIGURE 2.23 – Modélisation simplifiée des films minces structurés obtenus par GLAD pour $\alpha = 80^\circ$. Image MEB de l'échantillon Au (a) et W (b), avec la cellule élémentaire des structures utilisées pour les calculs. Les dimensions sont : $a = 0,5 \mu\text{m}$, $L = 0,25 \mu\text{m}$, $L_{\parallel} = 0,35 \mu\text{m}$, $L_{\perp} = 0,24 \mu\text{m}$.

représente fidèlement les résultats expérimentaux et de comprendre les mécanismes à l'origine des phénomènes observés. Nous avons obtenu un bon accord entre les courbes expérimentales et calculées par un ajustement de la dimension du trou, sans avoir besoin d'introduire une nanoporosité dans le métal. Par la suite, les dimensions choisies sont : $a = 0,5 \mu\text{m}$, $L = 0,24 \mu\text{m}$, $h_{Au} = 0,4 \mu\text{m}$, $h_{Si} = 25 \mu\text{m}$.

La figure 2.24 (a) présente le diagramme de dispersion calculé pour la cellule élémentaire de l'or. Les trois premiers modes présentés correspondent à des modes de surface dont les distributions de déplacement sont présentées en (c) pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Le premier mode correspond au mode de Love, le deuxième au mode de Rayleigh et le dernier au mode de Sezawa. Etant donné la forme isotrope du modèle, seule la direction x est présentée ici.

Un bon accord a été trouvé entre les dispersions expérimentales et numériques pour les deux modes : Rayleigh et Sezawa (b). Les vitesses de groupe Rayleigh calculées pour $k/2\pi = 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ sont $V_x = V_y = 1183 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui est assez proche des valeurs mesurées expérimentalement ($V_x = 1180 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1230 \text{ m.s}^{-1}$).

– STRUCTURATION ANISOTROPE (W)

Sur la base des observations de l'image MEB illustrée à la figure 2.23, la structure du film mince de tungstène GLAD 80° est modélisée comme un réseau de colonnes elliptiques de tungstène. Le modèle simplifié est présenté dans la figure 2.23 (d). Un trou de forme rectangulaire, avec des cotés incurvés et des rayons de courbure de dimension L_{\perp} et L_{\parallel} simulant la microstructure a été creusé dans la couche de tungstène. Le meilleur accord entre les courbes expérimentales et calculées est obtenu par un ajustement de la dimension du trou et par l'ajout d'une porosité dans la couche de tungstène. Par la suite, les paramètres choisis sont : $L_{\perp} = 2,4 \mu\text{m}$, $L_{\parallel} = 3,5 \mu\text{m}$ et $p = 30\%$.

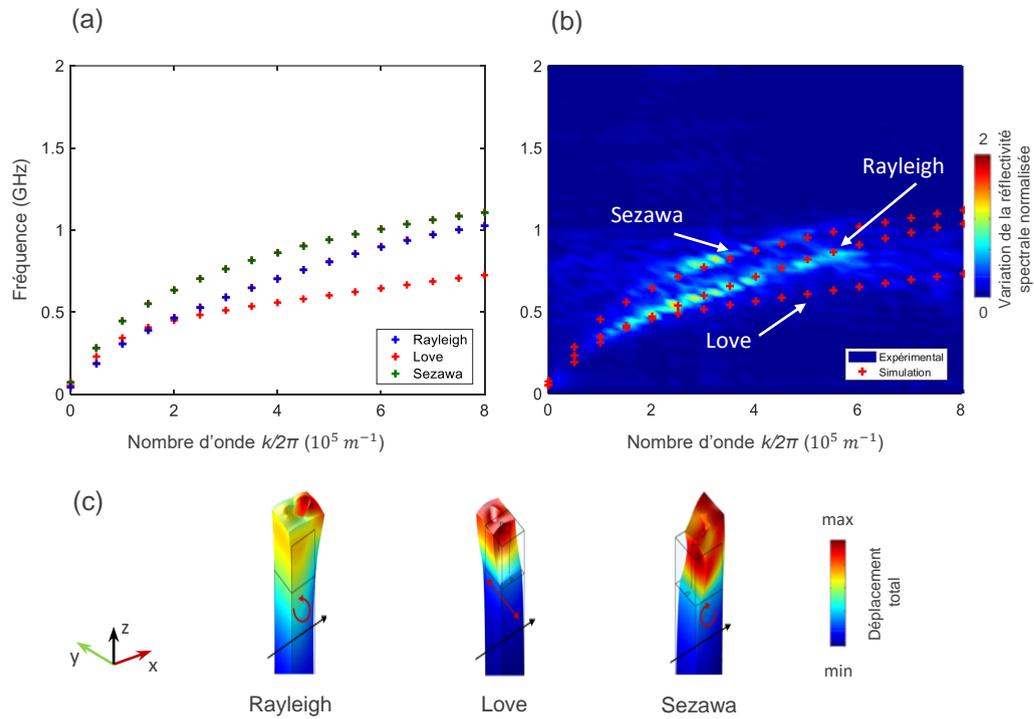


FIGURE 2.24 – Simulation d'un film Au GLAD 80° micro-structuré. (a) Diagramme de dispersion calculé pour la cellule élémentaire représentée dans la figure 2.23 (a). (b) Superposition des simulations numériques (en croix rouge) avec les courbes de dispersion expérimentales pour la direction x . (c) Distribution des déplacements pour les trois premiers modes représentés pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Les flèches noires indiquent la direction de propagation, les flèches rouges indiquent la polarisation.

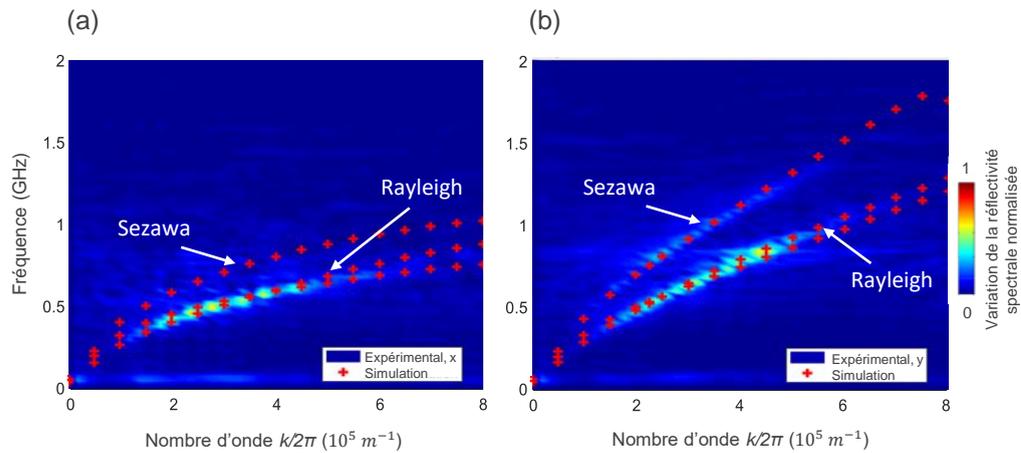


FIGURE 2.25 – Superposition des simulations numériques (en croix rouge) avec les courbes de dispersion expérimentales d'un film W GLAD 80° microstructuré, pour les deux directions x (a) et y (b).

La figure 2.25 présente le diagramme de dispersion calculé pour la cellule élémentaire du tungstène (figure 2.23 (b)). Les trois premiers modes présentés correspondent à des modes de surface dans les deux directions x et y . Une forte anisotropie est observée entre les modes de Rayleigh des deux directions, ainsi qu'une dispersion plus prononcée. Les vitesses de groupe calculées pour $k/2\pi = 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ sont $V_x = 1190 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1900 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui donne un rapport d'anisotropie de 1,6 ainsi qu'un ralentissement plus marqué par rapport au modèle homogène. La propagation des modes est fortement affectée par l'ajout de trou, ce qui conduit à la modification de leur dispersion. L'anisotropie est liée à la forme du trou, qui s'inscrit dans la forme d'un rectangle, ce qui ne perturbe pas de manière similaire la propagation des ondes dans les deux directions. Cette simulation permet de valider que l'anisotropie structurale entraîne une anisotropie dans la propagation des ondes de Rayleigh.

2.5/ AUTRES PARAMÈTRES INFLUENTS SUR L'ANISOTROPIE

La croissance des couches minces dépend fortement du procédé de dépôt et de ses paramètres. La modification des conditions de dépôt affecte directement les processus élémentaires comme la diffusion des atomes arrivant sur le film en cours de croissance. On peut donc s'attendre à un changement possible dans l'évolution de la structure. Dans cette partie, l'influence des différents paramètres et procédés de dépôt sur la croissance des films GLAD sera étudiée afin de comprendre le mécanisme de croissance. Parmi ces paramètres, on va étudier l'angle de dépôt α , l'épaisseur du film, la pression d'argon, la co-déposition et la structuration du substrat. L'étude de l'influence de ces paramètres à la fois sur l'évolution de la structure des films minces et sur la propagation des ondes élastiques, donnera un meilleur aperçu de la relation entre le comportement anisotrope des propriétés structurales et élastiques résultantes.

2.5.1/ ANGLE DE DÉPÔT

Une première étude sur des échantillons de tungstène avec différents angles de dépôt α , a été réalisée dans un premier temps par E. Coffy. Ses résultats ont permis de démontrer expérimentalement l'augmentation de l'anisotropie en fonction de l'angle de dépôt [199].

Afin de vérifier ces résultats sur d'autres types d'échantillon, des films GLAD de molybdène sont utilisés. Les angles d'incidences α sont : 0° , 60° , 70° , 80° et 85° . L'observation au MEB, de la vue en coupe et de la vue de surface de l'ensemble des échantillons est regroupée dans la figure 2.26. La vue de surface révèle une variation de la microstructure en fonction de l'orientation de l'angle d'incidence, comme prédit par l'étude précédente sur les films de tungstène. Pour $\alpha = 0^\circ$, les colonnes sont orientées vers le centre de la cible. En augmentant l'angle d'inclinaison à $\alpha \geq 60^\circ$, les colonnes sont inclinées dans la même direction que le flux de particules. En effet, lorsque le flux de vapeur arrive en dehors de l'axe vertical, la longueur de l'ombre balistique augmente en raison de l'angle d'incidence oblique. Ces dépôts obliques amplifient l'effet d'ombrage et empêchent la

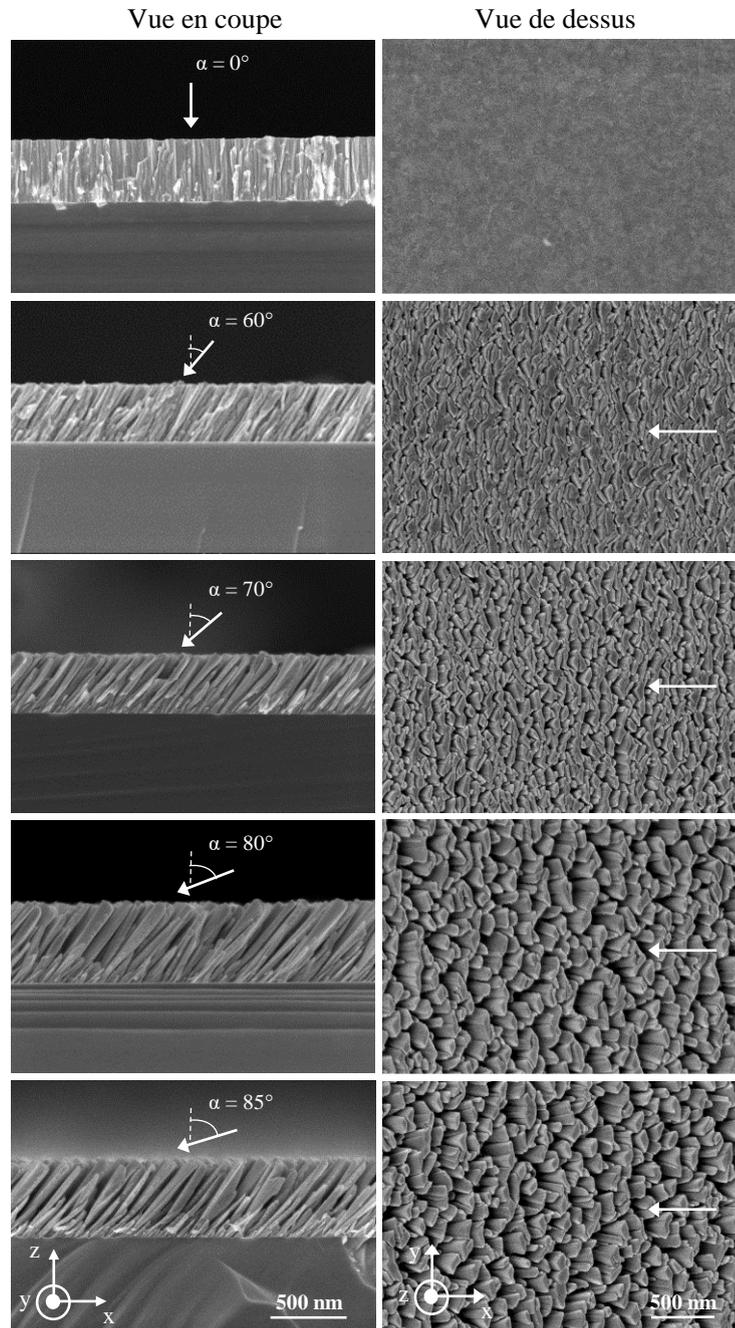


FIGURE 2.26 – Observations MEB des plans de coupe et des surfaces des films minces de molybdène déposés par GLAD avec différents angles d'incidence. Les flèches blanches indiquent la direction du flux incident de particules.

condensation de la vapeur et la croissance du film sur une plus grande surface du substrat. Par la suite, un impact important est observé sur la croissance et la morphologie du film, en particulier pour des angles très obliques où les longueurs des ombres sont grandes et une fraction importante du substrat est ombrée. En raison de l'augmentation de cet effet d'ombrage, la région de vide intercolonne s'agrandit, créant plus de vide entre les colonnes et réduisant d'autant la densité du film. Une microstructure hautement po-

reuse se produit lorsque l'angle α augmente et tend vers 85° [204]. Cela signifie que la densité des joints de grains ainsi que la croissance des défauts à l'intérieur des colonnes sont favorisées pour les angles d'incidence élevés.

On remarque aussi sur la vue de surface une asymétrie et un allongement des trous entre les colonnes. Ces colonnes présentent également une forme allongée avec un axe long, perpendiculaire à la direction du flux de particules entrant (représenté par une flèche blanche). Ces caractéristiques structurelles anisotropes ont déjà été rapportées par Tait *et al.* [27]. Comme explicité précédemment, elles sont liées à l'effet d'ombrage géométrique et à une mobilité de surface favorisée des atomes pulvérisés arrivants dans la direction perpendiculaire à l'incidence du flux de particules. En conséquence, un certain nombre de colonnes ne reçoivent plus d'atomes et leur croissance s'arrête. Ceci provoque l'apparition des régions de vide entre les colonnes avec une diminution de la densité des films et développent ainsi une anisotropie structurelle significative. Cette dernière génère une anisotropie correspondante dans la propagation des ondes élastiques. Les mesures sont effectuées avec la plateforme pompe-sonde. L'ensemble des échantillons a été caractérisé dans les deux directions x et y et post-traité d'une manière similaire aux échantillons présentés dans la section précédente. Seul le mode ayant la plus grande énergie est étudié et correspond à l'onde de Rayleigh. L'ensemble des résultats est regroupé dans la table 2.3. Pour l'échantillon ($\alpha = 85^\circ$), les diagrammes de dispersion sont extrêmement bruités et il n'a pas été possible d'obtenir des mesures fiables des vitesses de groupe.

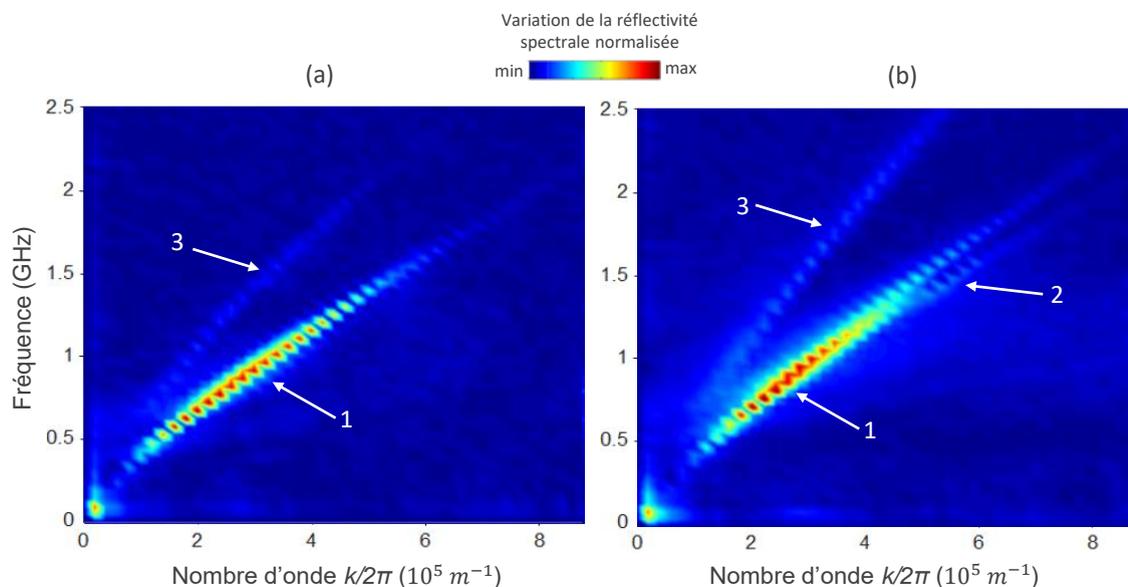


FIGURE 2.27 – Courbes de dispersion pour un film GLAD de molybdène déposé avec un angle $\alpha = 60^\circ$, suivant l'axe x (a) et l'axe y (b).

Une forte réduction des vitesses de ce mode dans la direction x est bien observée pour les échantillons avec de grands angles. De plus, une différence notable de la propagation entre la direction x et y apparaît à partir de 60° et par la suite une augmentation de l'anisotropie. Les courbes de dispersion de l'échantillon ($\alpha = 60^\circ$) sont présentées dans la

$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$V_x (m.s^{-1})$	$V_y (m.s^{-1})$	Anisotropie
0	0	2584 ± 50	2630 ± 50	$1,01 \pm 0,05$
60	32	2328 ± 50	2728 ± 50	$1,17 \pm 0,05$
70	40	2026 ± 50	2800 ± 50	$1,38 \pm 0,06$
80	41	1020 ± 100	1945 ± 100	$1,90 \pm 0,32$
85	41	-	-	-

TABLE 2.3 – Vitesses de groupe des ondes de Rayleigh pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 m^{-1}$ pour les directions x et y . L'anisotropie est calculée comme le rapport de la vitesse de groupe en y par rapport à celle en x .

figure 2.27. Deux modes sont visibles dans la directions x et trois modes dans la direction y , qui correspondent à des modes de surface.

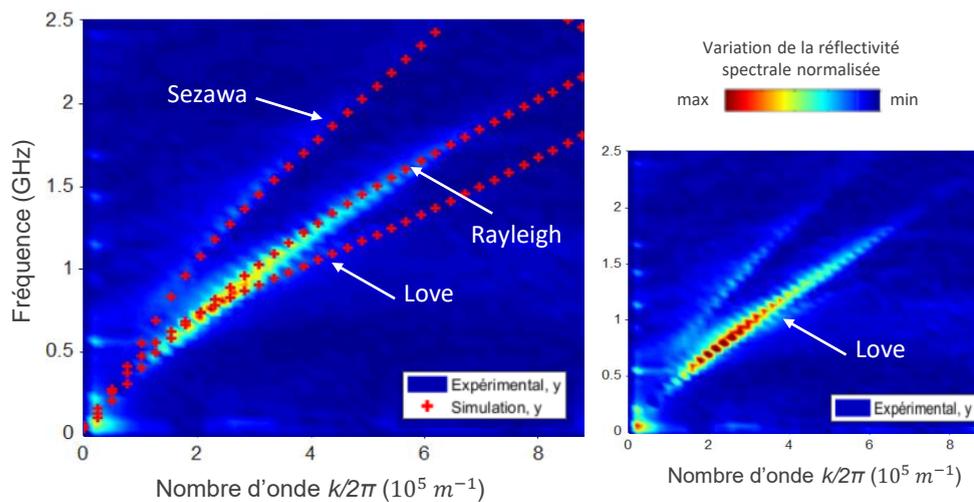


FIGURE 2.28 – Superposition des simulations numériques (en croix rouge) avec la courbe de dispersion expérimentale pour un film GLAD de molybdène déposé avec un angle $\alpha = 70^{\circ}$, suivant l'axe y . Seuls les trois premiers modes de surface sont représentés.

Afin de distinguer l'ensemble de ces modes, une simulation a été réalisée avec les mêmes outils que dans la partie précédente. Le modèle simplifié de la figure 2.19 a été utilisé. Un trou de base rectangulaire, de dimension $b = 0,4 \mu m$, $c = 0,1 \mu m$, a été creusé dans la couche de molybdène. Une porosité avec un facteur $p = 30\%$, soit une densité de 70% par rapport au massif a été implémentée dans les paramètres mécaniques du film de molybdène.

La figure 2.28 présente les courbes de dispersion des simulations numériques (en croix rouge), comparées aux courbes de dispersion expérimentales pour le film molybdène GLAD 70° , suivant l'axe y . Seuls les trois premiers modes, qui correspondent à des

modes de surface, ont été tracés. Un bon accord est trouvé entre les courbes de dispersion expérimentales et celles calculées. Le premier mode ayant la plus grande énergie correspond au mode de Rayleigh. L'effet dispersif est d'autant plus prononcé dans la direction x (la courbe n'est pas présentée ici). Nous trouvons $V_x = 1980 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 2700 \text{ m.s}^{-1}$ pour $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Pour de faibles nombres d'ondes, ce mode va dépendre du substrat du silicium alors que pour des nombres d'ondes plus grands, le mode va se propager essentiellement dans la couche du molybdène. Le deuxième mode correspond au mode de Love, qui est observé expérimentalement pour la première fois dans nos échantillons GLAD. On peut remarquer un point d'inflexion situé pour des nombre d'ondes de l'ordre de $k/2\pi = 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Ce mode se replie après ce point et devient le plus lent $V_y = 1950 \text{ m.s}^{-1}$ pour $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. Le troisième mode correspond au mode de Sezawa. Sa dispersion est en bon accord avec le mode le plus rapide détecté expérimentalement $V_y = 3400 \text{ m.s}^{-1}$.

L'échantillon GLAD ($\alpha = 80^\circ$) présente la réduction de vitesse la plus importante et atteint un rapport d'anisotropie de 1,9. Cette anisotropie, qui commence à se présenter à partir d'un angle d'incidence de 60° , est causée par la structuration de la surface (figure 2.26). Rappelons que les images MEB montrent une anisotropie structurale avec des colonnes inclinées de section elliptique, induite par l'effet d'ombrage, de plus en plus importante en fonction de l'angle d'inclinaison.

L'angle de dépôt a un impact important sur la microstructure du film et sur pratiquement toutes les propriétés physiques du film déposé (électrique, optique et magnétique [205, 206]), ce qui en fait l'une des variables de contrôle les plus importantes de la technique GLAD.

2.5.2/ ÉPAISSEUR DE DÉPÔT

Dans cette partie, on s'intéresse à étudier l'évolution de la microstructure de tungstène pendant la phase de dépôt en fonction de l'épaisseur du film. À cette fin, un ensemble de films de W a été déposé par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant la technique GLAD avec un angle d'incidence fixe = 80° . Les échantillons ont été réalisés avec les conditions du dépôt suivantes : le courant de la cible = 100 mA, la distance cible-substrat = 65 mm, la pression de pulvérisation d'argon = 4×10^{-3} mbar. Le temps de dépôt a été systématiquement modifié pour obtenir une variation d'épaisseur de film de 100 à 1000 nm. L'ensemble des échantillons a été réalisé par R. El Beainou [207]. Les résultats de cette partie ont été publiés dans Nanomaterials [208].

La figure 2.29 présente les images MEB de la vue en coupe et de la surface des différents échantillons. La flèche blanche indique la direction du flux incident de particules. Ces observations présentent un changement progressif des morphologies de la surface et de la section transversale en fonction de l'épaisseur du film. Pour le film le plus mince (100 nm), on peut remarquer une répartition aléatoire des îlots de croissance avec de petites zones de vides, sans structures claires. Malgré la très faible épaisseur du film, on peut distinguer la structure colonnaire orientée dans le sens du flux de particules entrant avec un angle de colonne $\beta = 38^\circ$. Pour le film ayant une épaisseur de 200 nm, la surface

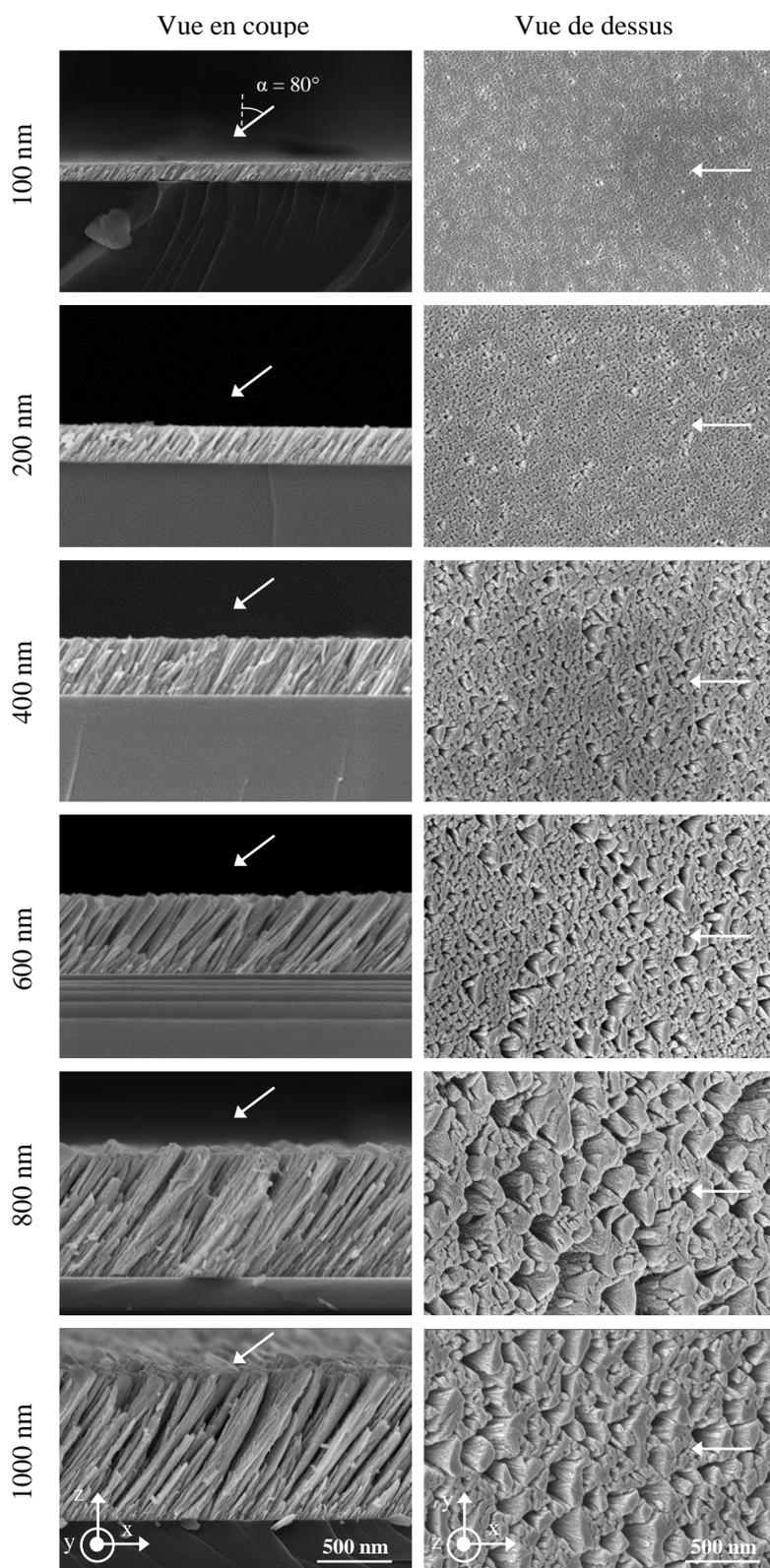


FIGURE 2.29 – Observations MEB du plan de coupe et de la surface de chacun des films GLAD de tungstène déposés à un angle $\alpha = 80^\circ$ en fonction des différentes épaisseurs.

semble devenir plus rugueuse et les colonnes commencent à s'élargir. Une augmentation supplémentaire de l'épaisseur de 400 nm à 1000 nm, conduit à une microstructure mieux définie. Cette augmentation favorise l'effet d'ombrage, qui conduit à de plus en plus de vide entre les colonnes. Ces vides sont asymétriques et allongés, alternent avec des colonnes présentant une section transversale elliptique suivant la direction perpendiculaire au flux de particules, c'est-à-dire la direction y .

La section devient ainsi de plus en plus elliptique à mesure que le dépôt se poursuit et la microstructure colonnaire inclinée présente deux anisotropies structurales distinctes : la première est l'inclinaison de la colonne par rapport à la normale du substrat et la seconde est le développement d'une section transversale allongée de la colonne. Les observations en coupe transversale des structures en colonne en W inclinées montrent également une évolution continue en fonction de l'épaisseur du film. Certaines colonnes sont placées à l'ombre des plus grosses et cessent de croître ce qui est particulièrement visible dans les vues en coupe transversale des films les plus épais (800 et 1000 nm). Cette compétition entre les colonnes est induite par l'effet d'ombrage, qui se produit continuellement pendant la croissance du film.

L'élargissement de la section transversale des colonnes a été étudié, révélant qu'à mesure que les colonnes grandissent, la largeur moyenne de colonne ϖ augmente selon une loi de puissance [209] :

$$\varpi \propto t^\eta, \quad (2.25)$$

où t est l'épaisseur du film (ou la hauteur de la colonne), le facteur η , dépendant de la diffusion en surface des colonnes et étant propre à chaque matériau [210]. L'auto-diffusion en surface, la mobilité atomique, le caractère balistique des particules entrantes sont autant de mécanismes qui influencent de manière significative l'élargissement et l'inclinaison de la colonne en fonction de l'épaisseur du film, et donc la morphologie structurale finale et l'anisotropie [204].

Les vitesses de groupe des ondes de Rayleigh suivant la direction x et la direction y sont obtenues à partir des courbes de dispersion pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. L'ensemble des résultats est présenté dans la figure 2.30 (a). Cette figure illustre également l'influence de l'épaisseur des films sur l'anisotrope A , définie comme le rapport des vitesses suivant les directions x et y (c'est-à-dire parallèle et perpendiculaire à la direction du flux de particules).

Au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, les vitesses diminuent et le coefficient d'anisotropie A augmente. Les films étant plus minces que la longueur d'onde, les ondes de Rayleigh se propagent également dans le substrat. Par conséquent, on peut s'attendre à une augmentation de A avec l'épaisseur. De plus, comme il était dit précédemment, la vitesse de Rayleigh dans le silicium (4917 m.s^{-1} [195]) est supérieure à celle du tungstène (2646 m.s^{-1} [195]), une diminution des vitesses est également attendue. Une étude numérique ci-dessous décorrèle l'effet du substrat de la morphologie. Pour la plus petite épaisseur (50 nm), les vitesses sont similaires sur les axes x et y (respectivement 3450 m.s^{-1} et 3630 m.s^{-1}). En conséquence, le coefficient d'anisotrope est

égal à 1,05. On pouvait s'attendre à ce résultat car une bonne partie des ondes se propagent dans le substrat. Il convient de noter que ces vitesses sont plus élevées que les vitesses des ondes de surface du tungstène massif, en raison de la vitesse plus élevée du silicium. L'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 450 nm entraîne une chute importante de la vitesse de l'onde de Rayleigh avec $V_x = 1100 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1848 \text{ m.s}^{-1}$ dans les directions x et y , respectivement. Cette diminution des vitesses est principalement attribuée à la formation des microstructures de vide, qui deviennent de plus en plus importantes à mesure de l'augmentation de l'épaisseur. De plus, la taille de la colonne progresse le long de l'axe y (normale aux flux de particules), tandis que l'effet d'ombrage empêche un élargissement significatif de la structure dans la direction x . La section transversale devient ainsi de plus en plus elliptique à mesure que le dépôt se poursuit et la microstructure colonnaire présente une anisotropie structurelle en raison du développement d'une section transversale de colonne allongée. Par conséquent, la différence significative entre les vitesses V_x et V_y est liée à l'anisotropie structurelle, qui se développe dans le plan du film. L'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 1000 nm conduit à une saturation du coefficient anisotrope A qui tend vers 2,0. Cette stabilisation provient de la structure cristallographique stable (mélange de phases α et β) [208] et de la morphologie pratiquement inchangée de 800 à 1000 nm.

Des caractérisations électriques ont été réalisées par R. El Beainou pour l'ensemble des échantillons. Le comportement des propriétés électriques des films de W est affecté aussi par la morphologie qui est en lien direct avec les mécanismes de croissance [208]. Les propriétés électriques étant intimement liées à la morphologie en colonne, cette anisotropie structurelle induit une anisotropie correspondante dans le comportement électrique. Les colonnes se regroupent préférentiellement dans la direction y , ce qui augmente leur connectivité et réduit la résistivité dans cette direction. Inversement, l'ombrage balistique maintient préférentiellement la séparation des colonnes dans la direction du flux de dépôt, augmentant ainsi la résistivité dans cette direction.

La résistivité et la vitesse des ondes élastiques sont réduites à mesure que l'épaisseur du film augmente. Elles présentent toutes les deux une anisotropie améliorée jusqu'à 450 nm d'épaisseur, qui est corrélée avec une plage d'épaisseurs correspondant à une microstructure anisotrope mieux définie.

Pour séparer l'effet du substrat de celui de la morphologie du film, des simulations FEM comprenant des macro et nanoporosités ont été réalisées. La méthode consiste à corréler la porosité avec les courbes de dispersion mesurées. Le modèle de simulation est précédemment présenté dans la figure 2.19. Ce modèle est très simple et n'implique pas un fort besoin de puissance de calcul, mais il nous permet d'avoir les tendances globales. Un trou de base rectangulaire simulant la macroporosité (trous visibles sur les images MEB), est creusé dans la couche de tungstène. Les constantes de matériaux utilisées dans les simulations sont issues des données de la littérature pour le silicium [145] et modifiées pour le tungstène pour tenir compte de la nanoporosité. La taille du trou (paramètres b et c) et la nanoporosité p sont ajustées pour s'adapter aux données expérimentales. La porosité globale Π (incluant la nanoporosité p et la macroporosité) est donnée par :

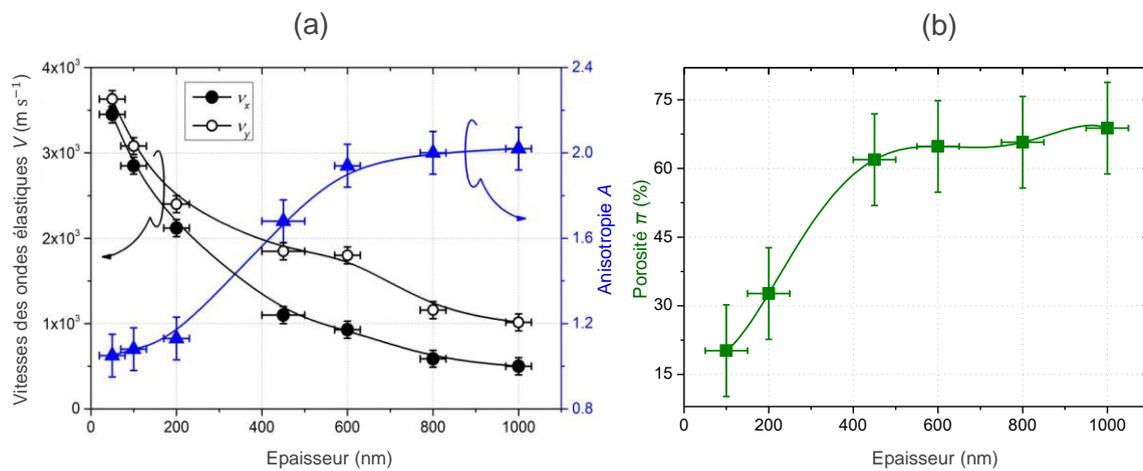


FIGURE 2.30 – Influence de l'épaisseur du film W . (a) Vitesses de groupe des ondes de Rayleigh pour un nombre d'onde $k/2\pi = 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour les directions x et y . L'anisotropie est calculée comme le rapport de la vitesse de groupe dans la direction y par rapport à celle dans x . (b) Évolution de la porosité globale calculée dans le film avec l'épaisseur des films déposés.

$$\Pi = p + (1 - p)bc/a^2. \quad (2.26)$$

La figure 2.30 (b) illustre l'évolution de la porosité globale en fonction de l'épaisseur du film. Ces résultats confirment que la microstructure et la porosité du film changent avec l'épaisseur. La porosité ajustée augmente régulièrement jusqu'à une épaisseur de 450 nm, de $\Pi = 20\%$ pour 100 nm à $\Pi = 62\%$ du matériau massif pour 450 nm. Ces valeurs élevées de porosité ont également été obtenues pour des films plus minces de Si préparés par GLAD [211]. Cette architecture poreuse produite dans les films GLAD est liée à l'augmentation de la distance moyenne entre les colonnes et à la disparition des autres colonnes en raison de l'effet d'ombrage. Pour les films plus épais, la porosité augmente toujours, mais dans une moindre mesure, de $\Pi = 65\%$ à 600 nm à $\Pi = 69\%$ à 1000 nm. Cette évolution peut être comparée à des densités mesurées pour des films de TiO_2 épais ($> 1 \mu\text{m}$) qui deviennent constantes avec l'épaisseur [212].

2.5.3/ PRESSION DE DÉPÔT

L'élaboration de nouvelles architectures de couches minces dépend principalement des types de matériaux utilisés dans le processus de dépôt, de l'angle d'incidence des particules et de la rotation du substrat. Dans cette partie, l'étude sera portée sur la relation entre les conditions de pression de pulvérisation utilisées pendant le processus GLAD et les morphologies obtenues ainsi que sur le comportement anisotrope des propriétés résultantes. À cette fin, un ensemble de films de tungstène a été pulvérisé avec un angle d'incidence de particules fixe = 80° et des pressions de pulvérisation croissantes. Le temps de dépôt a été réglé pour déposer des films d'environ 400 nm d'épaisseur et en modifiant la pression de pulvérisation d'argon de $2,5 \times 10^{-3}$ à 15×10^{-3} mbar (la vitesse

de pompage et le débit d'argon ont tous les deux été ajustés pour obtenir la gamme de pressions). Les films ont ensuite été caractérisés en fonction de leurs propriétés morphologiques et structurales. Les résultats de cette partie ont été publiés dans *Nanomaterials* [208].

La figure 2.31 présente des observations MEB du plan de coupe et de la surface de l'ensemble des échantillons. Dans une analyse globale, il est observé que la variation de la pression de pulvérisation entraîne des changements significatifs sur la vitesse de croissance, la morphologie et l'angle de colonne des films de W préparés.

Pour les basses pressions de $2,5 \times 10^{-3}$ à $4,0 \times 10^{-3}$ mbar, les films présentent une morphologie de surface similaire, à savoir une forme allongée de la section transversale en colonne dans la direction perpendiculaire aux flux de particules (axe des ordonnées). Le flux est dans un régime majoritairement balistique qui favorise l'effet d'ombrage. Ce dernier provoque l'élargissement des colonnes et conduit à obtenir des architectures colonnaires anisotropes. Une telle microstructure anisotrope devient encore plus marquée à mesure que la pression de pulvérisation d'argon diminue avec des largeurs de colonne atteignant plus de 500 nm, et les vides intercolonnaires générés atteignent quelques centaines de nm selon la direction x . À partir des images de la coupe, on peut noter que cette plage de pressions donne naissance à l'angle des colonnes β , le plus élevé autour de $39 \pm 2^\circ$. Cet angle suit la direction du flux des atomes de W incident. Il est également intéressant de noter la présence de colonnes denses à l'interface film/substrat, certaines d'entre elles présentent un arrêt de croissance dû à l'effet d'ombrage prépondérant.

Pour le film déposé à $6,0 \times 10^{-3}$ mbar, l'élargissement des colonnes se réduit et diffère d'une colonne à une autre. Il varie d'une dizaine jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Le vide entre les colonnes diminue également. À cette pression, l'angle d'inclinaison de la colonne est considérablement réduit (β se rapproche de $30 \pm 2^\circ$) par rapport au dépôt à basse pression en raison de la perte de directionnalité de la vapeur.

Une nouvelle augmentation de la pression de pulvérisation d'argon jusqu'à 15×10^{-3} mbar conduit à une microstructure moins anisotrope. L'angle de la colonne diminue et atteint $19 \pm 2^\circ$ pour cette pression de pulvérisation d'argon la plus élevée. Cette diminution est liée à une contribution moindre de l'effet d'ombrage qui est devenu moins significatif pour des pressions élevées. De plus, les colonnes présentent une section plus isotrope et les vides entre les colonnes diminuent. La croissance latérale (perpendiculaire au flux) n'est plus observée. Il en résulte une isotropie de croissance accrue et une section colonnaire réduite par rapport aux dépôts à des basses pressions. Ce changement de microstructure est lié à la thermalisation des atomes W pulvérisés. Leur énergie diminue et le flux se diffuse à mesure que la pression monte. En tenant compte de notre distance cible-substrat (65 mm) et en supposant que le libre parcours moyen des atomes de W calculés diminue de 7,2 cm à 1,2 cm lorsque la pression de pulvérisation d'argon passe de $2,5 \times 10^{-3}$ à 15×10^{-3} mbar, respectivement [213], la direction et l'énergie des atomes W impactant le film en croissance sont toutes les deux modifiées. Comme déterminé par Westwood [214], le nombre de collisions nécessaires pour thermaliser une particule pulvérisée dans un plasma d'argon est d'environ 10. On peut affirmer que pour notre gamme de pressions, les atomes pulvérisés de W passent d'un comportement balistique

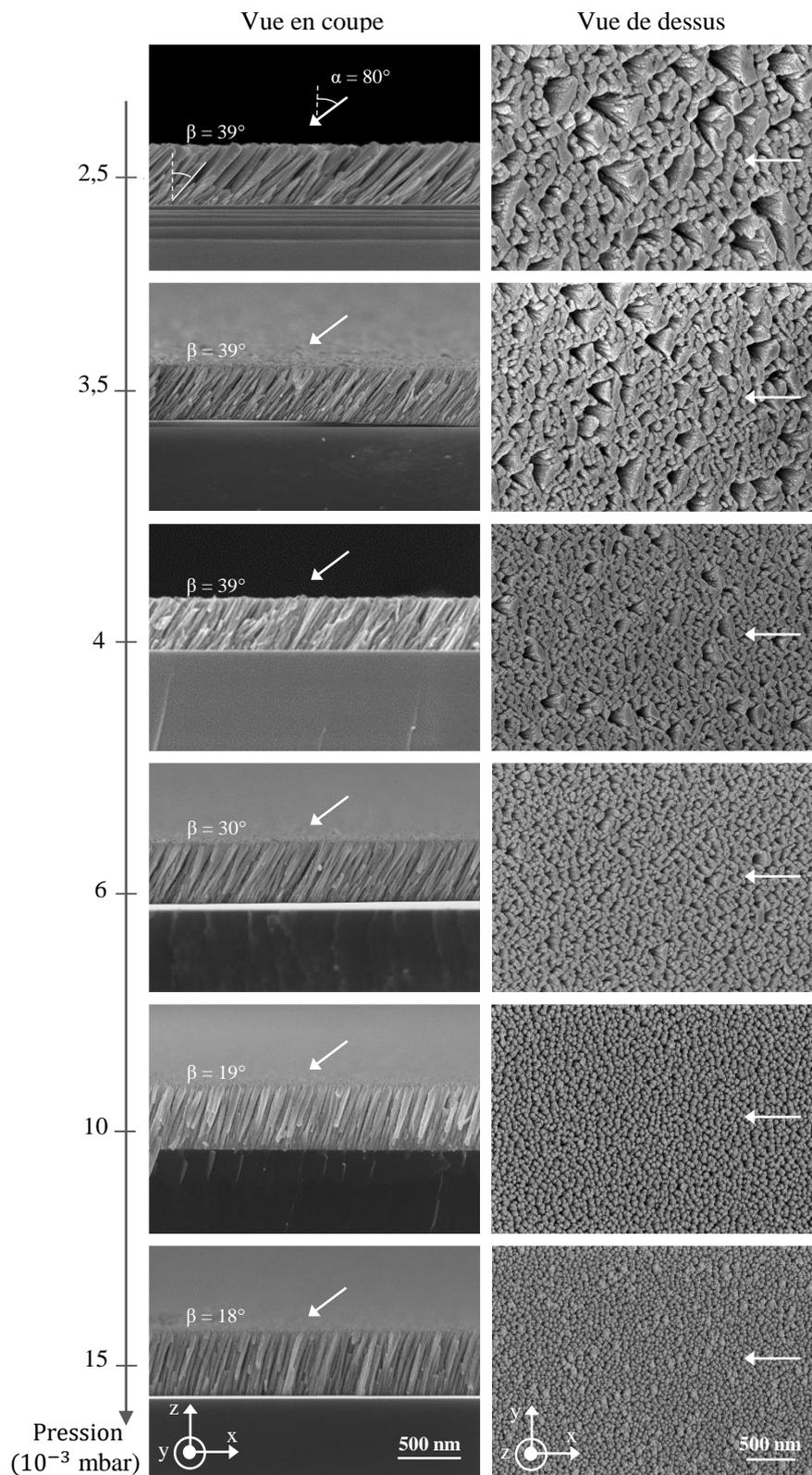


FIGURE 2.31 – Observations MEB du plan de coupe et de la surface des films GLAD du W déposés à un angle $\alpha = 80^\circ$ en fonction de la pression du pulvérisation.

à un comportement principalement thermalisé. D'après Barranco *et al.* [19], le degré de thermalisation Ξ et l'angle de dépôt permettent de définir une carte de phase illustrant différents types de microstructures en couches minces déposées par pulvérisation.

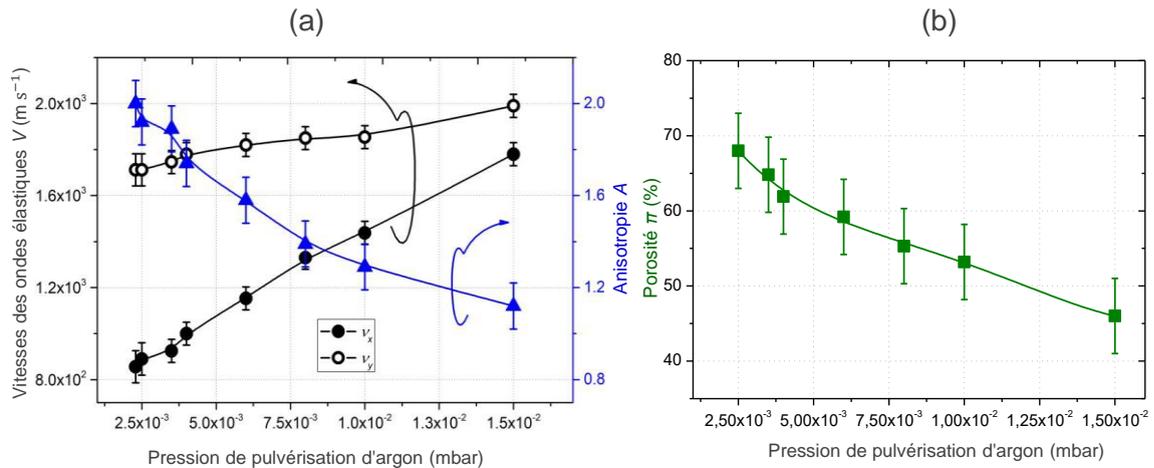


FIGURE 2.32 – Influence de la pression de pulvérisation d'argon. (a) Vitesses de groupe des ondes de Rayleigh pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour les directions x et y . L'anisotropie est calculée comme le rapport de la vitesse de groupe en y par rapport à celle en x . (b) Pourcentage de la porosité globale calculée.

Les propriétés élastiques des films de W dépendent également de la pression de pulvérisation d'argon. La figure 2.32 (a) illustre l'évolution des vitesses de groupe et de l'anisotropie de l'onde Rayleigh lorsque la pression passe de $2,5 \times 10^{-3}$ à 15×10^{-3} mbar. Pour les pressions les plus basses ($2,5 \times 10^{-3}$ à 4×10^{-3} mbar), la vapeur pulvérisée est fortement directionnelle ce qui favorise les conditions d'ombrage. La croissance latérale permet aux colonnes voisines de se toucher et de s'enchaîner, tandis que l'ombrage empêche la fusion des colonnes le long de la direction x . Cela produit un groupement préférentiel de la microstructure dans la direction y . Par conséquent, la vitesse est significativement plus faible suivant la direction x , ce qui conduit à un coefficient anisotrope élastique important ($A = 1,8$ à 2). Les deux vitesses dans les directions x et y augmentent avec la pression de pulvérisation d'argon. Cette évolution est corrélée aux changements microstructuraux des films et à la réduction de la porosité (figure 2.32 (b)). L'augmentation de la pression jusqu'à 15×10^{-3} mbar donne lieu à une microstructure moins anisotrope. Les colonnes montrent une section moins elliptiques et les vides entre eux deviennent plus petits. Comme mentionné précédemment, ce changement de microstructure est lié à la thermalisation des atomes W pulvérisés. Une augmentation supplémentaire de la pression induit des colonnes moins inclinées car la perte de directivité de la vapeur produit une géométrie de dépôt isotrope. Néanmoins, les simulations numériques ont montré que l'angle d'inclinaison de la colonne β n'a pratiquement aucune influence sur les vitesses et que l'anisotropie est principalement liée à la géométrie des trous et des colonnes. En raison de la forme quasi circulaire des sections transversales des colonnes, les vitesses en x et y sont similaires avec $V_x = 1800 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 2000 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui signifie une anisotropie A autour de 1,1. Ces résultats sont cohérents avec les résultats présentés précédemment sur les films d'Au, de Cu et d'Ag déposés par la technique GLAD, où au-

cune anisotropie sur les ondes de Rayleigh n'est rapportée (les observations MEB ont également montré des sections transversales de colonne presque circulaires) [77].

Comme dans le paragraphe précédent, nous avons ajusté les dimensions du modèle de la figure 2.19 (a) et la nanoporosité aux courbes de dispersion expérimentales. Comme le montre la figure 2.32 (b), la porosité globale diminue rapidement lorsque la pression de pulvérisation d'argon augmente de $\Pi = 68 \pm 10\%$ pour $2,5 \times 10^{-3}$ mbar à $\Pi = 46 \pm 10\%$ pour 15×10^{-3} mbar. Ce résultat provient de la diminution de l'espace inter-colonnaire, conduisant à la densification du film. En effet, les grandes microstructures de vide et les grands espaces entre les colonnes inclinées (obtenus pour les pressions les plus basses) clairement visibles par les images MEB contribuent à la porosité globale. Bien qu'une augmentation de la pression de travail conduise généralement à des films minces beaucoup plus poreux préparés par pulvérisation cathodique conventionnelle, cette tendance inverse a déjà été rapportée par Liang *et al.* dans des recherches antérieures sur des films de Mg déposés par la technique GLAD [215]. Les auteurs ont observé une diminution de la porosité du film due aux espacements inter-colonnaires plus courts obtenus à haute pression.

Les mesures électriques, réalisées par R. El Beainou, ont montré également une évolution croissante de la résistivité électrique en fonction de l'augmentation de la pression [208]. Une différence significative de cette résistivité a été mesurée suivant les directions x et y . Cette différence entre ρ_x et ρ_y est à nouveau liée à la microstructure des films minces de W. En conclusion, les propriétés élastiques et électriques asymétriques sont directement liées aux caractéristiques structurales anisotropes et à la nano et macroporosité des films GLAD du tungstène.

2.5.4/ CO-DÉPOSITION GLAD

Jusqu'à présent, le matériau déposé par la technique GLAD provient d'une seule cible source, et donc la composition chimique du film produit est homogène. Il est possible de créer des nanostructures de composition variable soit par co-dépôt séquentiel ou simultané de différents matériaux [28]. La co-déposition GLAD permet donc la conception de nanostructures fonctionnelles avancées qui exploitent simultanément différentes propriétés des matériaux. Deux métaux non miscibles (W et Cu) ont été déposés dans un premier temps à l'aide de deux cibles métalliques par co-pulvérisation simultanée GLAD. Dans un deuxième temps une technique de gravure chimique humide a été mise en œuvre pour éliminer le cuivre et modifier la microstructure inclinée typique en une architecture plus poreuse, ceci dans l'objectif d'augmenter l'anisotropie.

L'étude de l'effet de la variation de la pression de pulvérisation des films est motivée par la mise en évidence de l'influence de ce paramètre sur la forme des colonnes et sur la compréhension du mode de croissance qui s'effectue en pulvérisant les deux matériaux (W et Cu) par co-pulvérisation GLAD. Ce paramètre expérimental sera étudié dans cette partie sur une série d'échantillon de films de W-Cu déposés à pression variant de $2,5 \times 10^{-3}$ à $15,0 \times 10^{-3}$ mbar.

Deux cibles métalliques opposées l'une en W et l'autre en Cu avec 99,9 %w. de pureté et

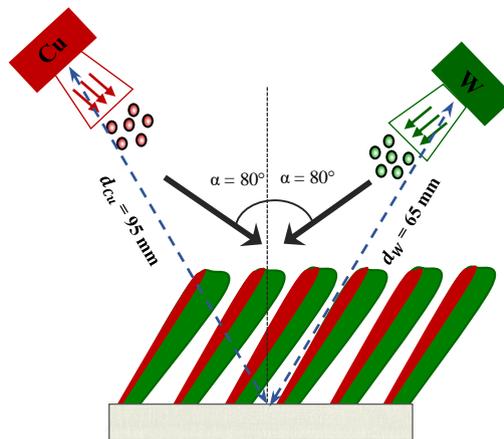


FIGURE 2.33 – Représentation schématique des colonnes des films W-Cu bi-composants (W en vert et Cu en rouge), co-pulvérisés par GLAD . La cible de cuivre est placée à une distance $d_{Cu} = 95$ mm du substrat alors que la cible de tungstène est placée à $d_W = 65$ mm.

un diamètre de 51 mm, ont été utilisées. Le courant de la cible de tungstène a été fixé à $I_W = 140$ mA et celui de la cible de cuivre à $I_{Cu} = 50$ mA. Tous les films ont été pulvérisés avec un débit d'argon de 6,5 sccm et une vitesse de pompage de 26 L s^{-1} . Chaque cible a été focalisée sur le centre du substrat avec un angle d'inclinaison $\alpha = 80^\circ$, comme le montre la figure 2.33. La cible de cuivre est placée à une distance $d_{Cu} = 95$ mm du substrat tandis que la cible de tungstène est placée à $d_W = 65$ mm. La cible de Cu a été placée à une distance plus grande puisque le rendement de pulvérisation des atomes de W est plus faible que celui du Cu [207]. Le temps de dépôt a été ajusté pour avoir une épaisseur comprise entre 400 et 500 nm. La composition élémentaire (concentration pondérale en W et Cu) des films a été déterminée par fluorescence X. Les films préparés sont riches en tungstène avec $[W] = 77 \pm 5 \text{ \%at.}$ et $[Cu] = 23 \pm 5 \text{ \%at.}$ (avant la gravure). Les échantillons ont ensuite été immergés dans une solution de perchlorure de fer (FeCl_3) à température ambiante pendant un temps de gravure de 1 min 30 s afin de dissoudre le cuivre présent dans les films W-Cu et d'obtenir une structure plus poreuse. Les échantillons ont ensuite été immergés dans de l'eau déionisée pour arrêter le processus de gravure chimique humide et éliminer les résidus de chlorure ferrique.

La figure 2.34 présente les images obtenues par microscopie à balayage électronique d'un film de W-Cu déposé à 4×10^{-3} mbar. Pour cet échantillon, une vue de la surface penchée avec un angle de 35° par rapport à la normale (a et b) et une vue en coupe (c et d), avant (a et c) et après (b et d) la gravure du Cu sont montrées. Une structure en colonne inclinée avec un angle d'inclinaison $\beta = 45^\circ$ dans la direction du flux W est clairement produite. Étant donné que la cible de W est plus proche du support de substrat que la cible de Cu (65 mm et 95 mm, respectivement) et en raison du courant élevé appliqué à la cible W ($I_W = 140$ mA et $I_{Cu} = 50$ mA), les colonnes sont orientées en suivant le flux de particules de tungstène. Des vides entre les colonnes plus prononcés sont également observés en gravant le cuivre.

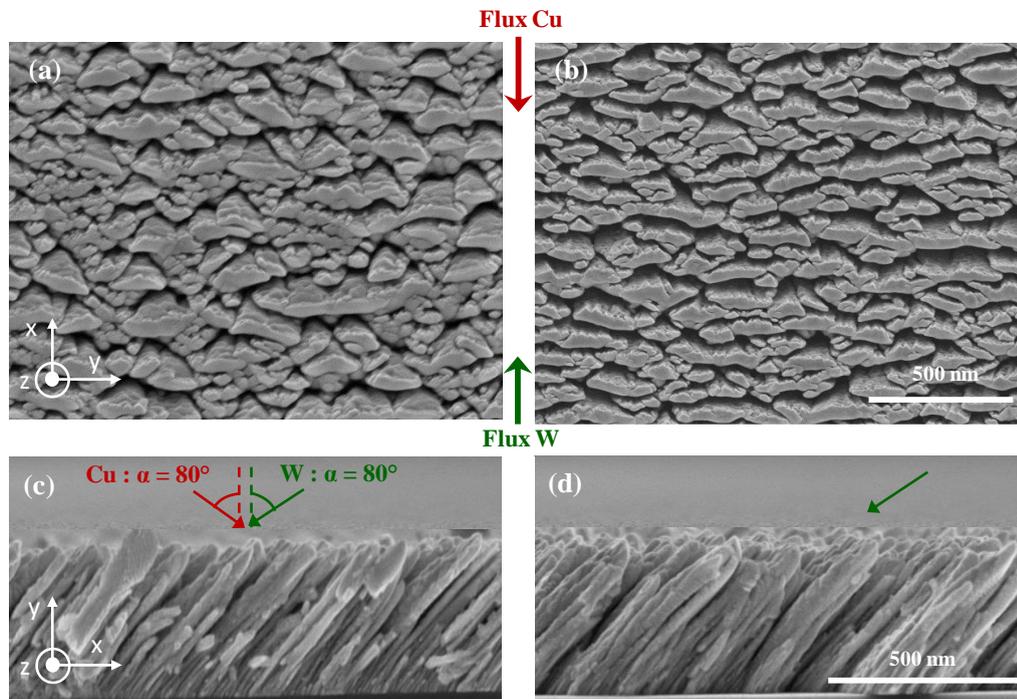


FIGURE 2.34 – Observations MEB des surfaces (a et b) avec une inclinaison de 35° et des plans de coupe (c et d) d'un film W-Cu avant (a et c) et après (b et d) la gravure du Cu, par co-pulvérisation GLAD avec un angle ($\alpha = 80^\circ$) et à 4×10^{-3} mbar, d'après [207]. Les flèches rouges et vertes indiquent respectivement la direction des flux de cuivre et de tungstène.

La surface présente une hétérogénéité composée de colonnes de différentes tailles de largeur. Cette surface est différente de celle d'un dépôt de W préparé avec les mêmes conditions de dépôt et de même épaisseur (figure 2.31). On remarque un vide inter-colonnaire accru et une diminution du nombre des petites colonnes au profit d'un élargissement des grosses colonnes. Les colonnes les plus petites tombent dans la région d'ombrage des colonnes voisines plus grandes et ne sont plus en mesure de croître. Elles tendent à se coller les unes aux autres et forment de larges colonnes de forme elliptique allongées suivant l'axe y (perpendiculairement aux flux de particules). Du côté de la cible de Cu, (sur la vue de surface), le dépôt de Cu est bien observé. De plus les largeurs des colonnes des films W-Cu sont plus grandes que celles des films de W (figure 2.31), d'où l'influence du flux de Cu sur le phénomène d'élargissement des colonnes.

Après la gravure du cuivre (figure 2.34 (b)), on remarque qu'il ne reste plus de Cu sur la plupart des colonnes et qu'elles sont bien espacées entre elles. L'observation permet aussi de vérifier que la forme des colonnes reste la même, mais avec une largeur colinéaire aux flux plus petite tandis que la largeur perpendiculaire reste globalement constante. Cela vérifie qu'une grande quantité de cuivre a été gravée et confirme que le dépôt s'effectue toujours dans la direction perpendiculaire au flux.

Des caractérisations microstructurales par AFM nous ont permis de déterminer le profil de la surface de l'échantillon. Les images AFM représentées sur la figure 2.35 montrent

l'influence de la gravure du cuivre sur la morphologie de surface du film. La rugosité de surface R_q du film W-Cu GLAD (à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar) augmente de 14,2 à 22,5 nm après la gravure chimique du Cu.

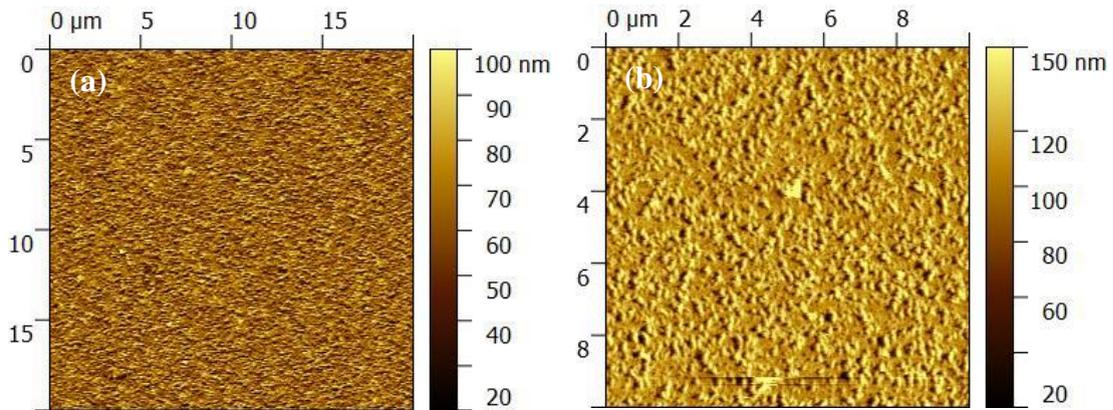


FIGURE 2.35 – Micrographies AFM pour un film W-Cu déposé par co-pulvérisation GLAD avec un angle ($\alpha = 80^\circ$) et à $2,5 \times 10^{-3}$ mbar. (a) avant et (b) après la gravure du Cu.

La pression de pulvérisation d'argon a un impact sur les propriétés élastiques des films minces W-Cu avant et après la gravure, comme le montre la figure 2.36. Une augmentation des vitesses de groupe de l'onde de Rayleigh est remarquée suivant l'axe x et y , lorsque la pression passe de $2,5 \times 10^{-3}$ à 15×10^{-3} mbar. L'augmentation des vitesses est clairement remarquée pour les deux directions, celle-ci étant plus importante pour la direction x . On remarque que la vitesse de groupe diminue après la gravure du Cu pour les deux directions x et y . L'augmentation de la porosité structurale des films induit à une diminution des vitesses des ondes élastiques. Après la gravure chimique du Cu, les espaces entre les colonnes augmentent plus fortement dans la direction parallèle aux flux des particules. Cela produit une structure plus poreuse qui est responsable du ralentissement de propagation des ondes de Rayleigh. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment lors de l'étude des films W GLAD en fonction de la pression. A titre de comparaison, on les reprend ci dessous.

Il est important de noter que la vitesse de l'onde de Rayleigh dans le cuivre (2012 m.s^{-1} [195]) est un peu moins élevée que celle dans le tungstène (2646 m.s^{-1} [195]). On attend une diminution des vitesses dans les films W-Cu ($[W] = 77 \pm 5 \text{ \%at.}$ et $[Cu] = 23 \pm 5 \text{ \%at.}$), ce qui n'est pas le cas. La vitesse de groupe dans les films W-Cu est beaucoup plus élevée que celle dans le W dans les deux directions x et y . Cependant, des simulations numériques avec un film homogène ont montré que cette augmentation de la vitesse est liée aussi à la masse volumique de cuivre ($\rho_{Cu} = 8960 \text{ kg.m}^{-3}$) qui est deux fois plus faible que celle de tungstène ($\rho_W = 19350 \text{ kg.m}^{-3}$).

La figure 2.37 présente la variation de l'anisotropie (V_y/V_x) de l'ensemble des séries de films W et W-Cu avant et après l'attaque chimique en fonction de la pression d'argon. Pour les faibles pressions, une différence significative de vitesse a été mesurée suivant les directions x et y pour les trois séries. L'anisotropie augmente jusqu'à 2,1, dans le film W-Cu après gravure du cuivre. Elle est plus élevée que celle du film mince de W ($A = 1,9$).

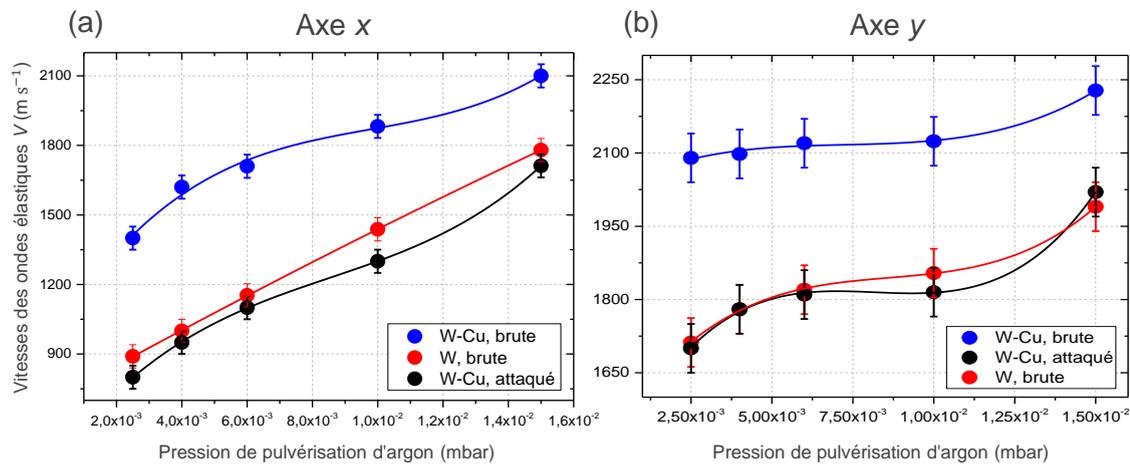


FIGURE 2.36 – Vitesses de groupe des ondes de Rayleigh pour des films GLAD en W-Cu et W-Cu après attaque chimique, en fonction de la pression de la pulvérisation d'argon. Les vitesses sont mesurées pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ pour les deux directions x (a) et y (b).

Cette différence entre V_x et V_y est à nouveau liée à la microstructure des films GLAD. Il a été clairement démontré que le dépôt GLAD de films colonnaires avec des angles incidents supérieurs à 60° (angle critique) produisait une anisotropie structurale et uniaxiale significative dans le plan du substrat, induite par l'effet d'ombrage [216]. Ainsi, un allongement de la section transversale de la colonne (axe y) est produit, en particulier à faible pression d'argon en raison du comportement directionnel élevé du flux de particules. Les colonnes de W-Cu ont grandi les unes à côté des autres avec une connexion par des chaînes perpendiculaires à la direction de l'effet d'ombrage (axe y). La croissance colonnaire présente une section transversale de forme elliptique, qui devient moins marquée à mesure que la pression augmente. Par conséquent, cette différence de vitesse dans les axes orthogonaux est de moins en moins perceptible à mesure que la pression augmente. Ainsi, pour les pressions supérieures à 10×10^{-3} mbar, on remarque la formation de sections plus isotropes et de colonnes étroites. Ce changement de microstructure est également lié à la thermalisation des atomes W pulvérisés (leur énergie diminue et le flux devient moins directionnel). L'anisotropie est relativement la même pour les trois séries déposées pour la pression la plus élevée à 15×10^{-3} mbar. Cela peut être corrélé à une microstructure qui tend à devenir similaire et à la répartition aléatoire de W et Cu pour ces pressions élevées.

En outre, les valeurs d'anisotropie des films de W-Cu gravés sont proches mais plus importantes que celles des films de W. Ce comportement anisotrope amélioré est dû à la taille grandissante de vide dans le film mince W-Cu après la gravure, comme observé sur la figure 2.34, en particulier dans la direction colinéaire aux flux W et Cu. Cela confirme que la forme allongée de la microstructure joue aussi un rôle important sur l'anisotropie élastique.

Ces résultats sont en accord avec les résultats électriques rapportés par El Beainou *et al.* [49]. La résistivité moyenne du film avant gravure augmente jusqu'à $1,66 \times 10^{-5} \Omega.m$

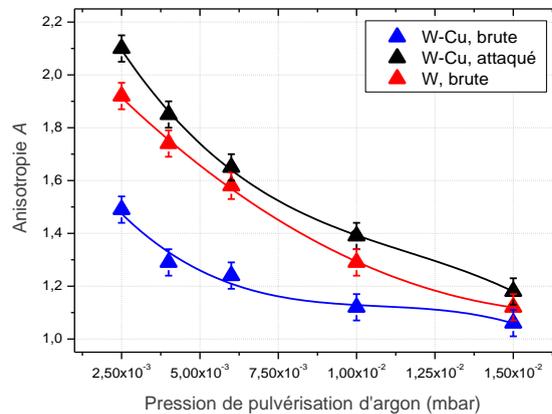


FIGURE 2.37 – Variation de l'anisotropie des vitesses des films de W et W-Cu avant et après attaque chimique en fonction de la pression de la pulvérisation d'argon.

et atteint $4,28 \times 10^{-5} \Omega.m$ après la gravure. Les films attaqués présentent une anisotropie électrique plus élevée qui atteint 2,8. Elle est significativement plus élevée que celle du film mince de W ($A = 2,2$). Cette anisotropie améliorée est attribuée à la structure poreuse encore plus marquée après la gravure.

2.5.5/ SUBSTRAT STRUCTURÉ

Une autre façon de contrôler l'effet d'ombrage de surface afin d'obtenir des morphologies et des propriétés de couche spécifiques consiste à effectuer un dépôt en utilisant des substrats avec une topographie de surface contrôlée. L'idée de modifier la nanostructuration d'un film à l'aide d'un gabarit pré-déposé est simple. Elle exploite l'effet d'ombrage en utilisant des fonctionnalités déjà présentes en surface. Ce mécanisme d'ombrage est généré artificiellement où il est considéré qu'aucun dépôt ne peut avoir lieu derrière un obstacle. Le point clé, par conséquent, est de contrôler l'ombre projetée par une série de structure bien définies à la surface de l'échantillon.

À cette fin, des substrats structurés constitués de motifs de réseaux nanostructurés peuvent être préparés par le biais de diverses méthodes lithographiques, ou d'autres méthodes comme le «laser writing» ou «Embossing» [217, 218, 219].

Sur des substrats en Si, des motifs périodiques ont été préparés par irradiation avec des ions 500 eV Ar^+ [220]. Selon les conditions d'irradiation, cette technique permet la formation de différentes structures de forme ondulatoire sur le substrat. Un ensemble de films minces de SiO_2 a été déposé sur ces substrats à surface rugueuse en utilisant la technique GLAD à 85° par A. Garcia-Valenzuela [221]. Les substrats sculptés utilisés ont une surface formée de motifs très anisotropes, définis par une rugosité de $\approx 32 \text{ nm}$. La pression de pulvérisation d'argon est de $7 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. Le temps de dépôt a été ajusté pour avoir différentes épaisseurs. De cette façon, pour les petites épaisseurs, il a été constaté que le matériau est déposé de préférence dans les zones supérieures des motifs, de sorte que le film reproduit la morphologie du substrat (figure 2.38 (a)). A partir d'une certaine épaisseur critique, il y a un changement dans le mode de croissance

caractérisé par la coalescence des nanostructures où seules les plus développées verticalement prédominent (figure 2.38 (b)).

En parallèle, pour évaluer l'effet du substrat rugueux sur la croissance, des couches minces déposées dans les mêmes conditions sur des substrats plats en silicium ont été étudiées. Une couche de tungstène (50 nm, $\alpha = 0^\circ$) a été déposée sur l'ensemble des échantillons afin de pouvoir faire des mesures acoustiques pompe-sonde.

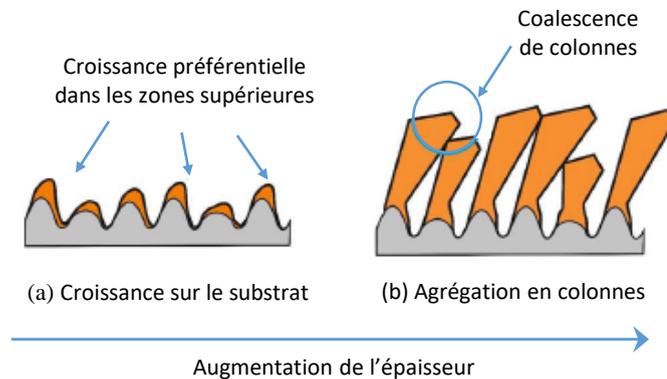


FIGURE 2.38 – Représentation schématique des différents stades de croissance des nanostructures en fonction de l'épaisseur sur des substrats à motifs définis. (a) Pour les faibles épaisseurs la croissance est fortement dépendante des motifs du substrat. Elle se produit de préférence dans les zones les plus hautes du substrat (Substrate Driven Growth). (b) Coalescence des nanostructures dans lesquelles les plus développées incorporent les plus petites (agrégation colonnaire), d'après [222].

La figure 2.39 présente les images MEB correspondant à la surface des films déposés sur des substrats plats, montrant l'évolution de la surface des films en fonction de l'épaisseur, avant et après le dépôt de la couche de tungstène. L'image de la figure 2.39 (a) montre la surface d'un film de SiO_2 ayant une épaisseur de 380 nm. Elle permet d'observer la formation des colonnes de forme arrondie, répartis de façon aléatoire et certaines semblent coalescer entre elles. Le film ayant une épaisseur de 1000 nm (figure 2.39 (c)), présente un regroupement des colonnes en forme des paquets. Ces derniers ont des largeurs sensiblement allongées perpendiculairement au flux de SiO_2 . De plus, l'espace entre les paquets de colonnes est plus remarquable pour ces épaisseurs. Notons que la structuration de la surface tend à augmenter avec l'épaisseur mais de façon moins significative que pour les dépôts de W. Après le dépôt de la couche du tungstène, la surface devient lisse et ne montre pas de structuration particulière pour les deux échantillons.

La figure 2.40 montre les observations MEB de la surface des films de SiO_2 déposés sur des substrats structurés, avant et après le dépôt de la couche de tungstène. La surface du premier échantillon (380 nm) présente de profondes différences : alors qu'une topographie de surface granulaire typique se trouve dans le premier type de film (sur le substrat plat), cet échantillon montre des microstructures plus grandes qui conservent le modèle de distribution des caractéristiques du substrat. En effet, la croissance d'un film mince déposé sur une surface rugueuse provoque l'apparition de fissures et de motifs as-

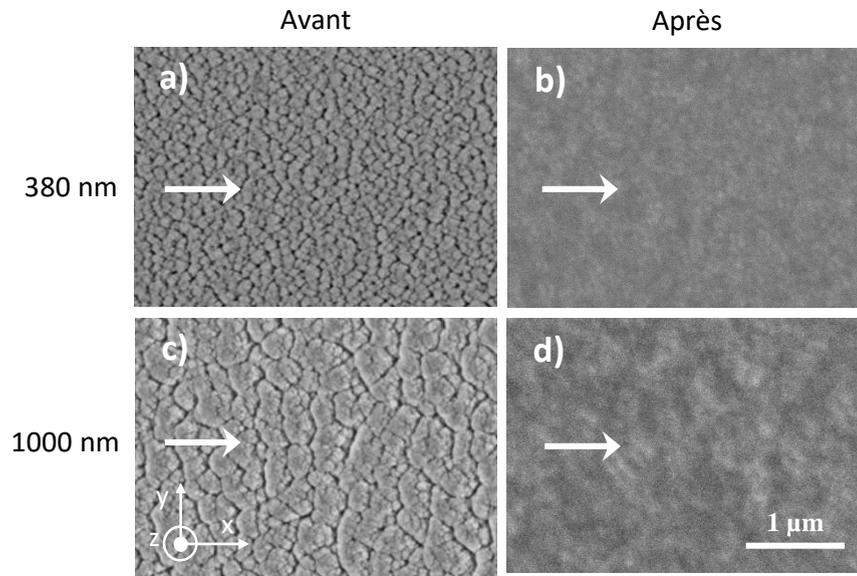


FIGURE 2.39 – Observations MEB des surfaces des films SiO_2 (GLAD 80°), déposés sur des substrats plats. Deux épaisseurs sont étudiées 380 nm (a et b) et 1000 nm (c et d), avant et après le dépôt de la couche de W. Les flèches blanches indiquent la direction des flux incident du SiO_2 .

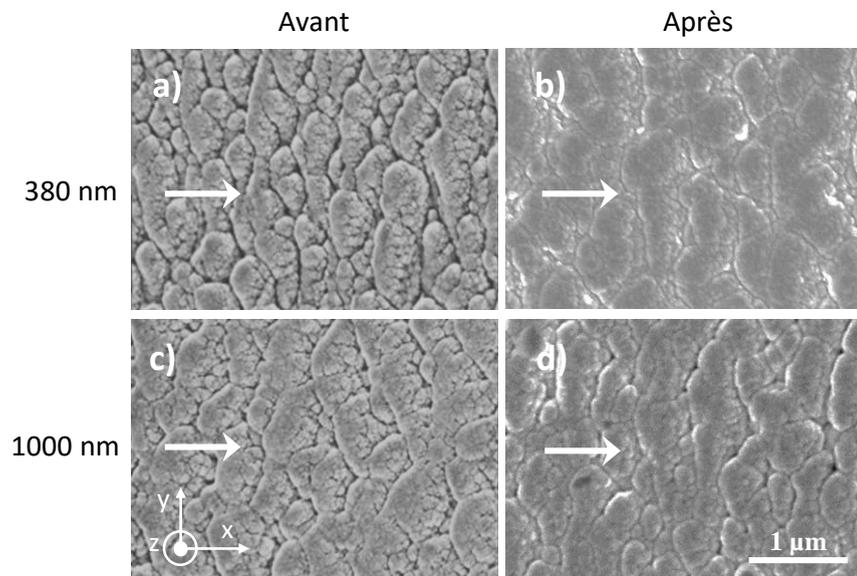


FIGURE 2.40 – Observations MEB des surfaces des films SiO_2 (GLAD 80°), déposés sur des substrats structurés. Deux épaisseurs sont étudiées 380 nm (a et b) et 1000 nm (c et d), avant et après le dépôt de la couche de W. Les flèches blanches indiquent la direction des flux incident du SiO_2 .

sociés aux motifs de la surface du substrat [223]. Ce phénomène, appelé propagation de la microstructure, est plus prononcé dans le cas des films déposés par des géométries à angle oblique, car, dans cette configuration, les processus d'ombrage favorisent la crois-

Substrat	Épaisseur	V_x (m.s ⁻¹)	V_y (m.s ⁻¹)	Anisotropie A
Plat	380 nm	1215 ± 50	1230 ± 50	1.01 ± 0,09
	1000 nm	1060 ± 50	1090 ± 50	1.03 ± 0,09
Structuré	380 nm	1050 ± 100	1200 ± 100	1.14 ± 0,22
	1000 nm	-	1020 ± 100	-

TABLE 2.4 – Vitesses de groupe des ondes de Rayleigh pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, pour les directions x et y . Deux épaisseurs différentes de SiO₂ GLAD, ont été déposées sur des substrats plats et sur des substrats structurés. L'anisotropie est calculée comme le rapport de la vitesse de groupe en y par rapport à celle en x .

sance des zones les plus élevées au détriment des plus faibles, amplifiant le motif du substrat dans le film [221].

Les différences sont plus prononcées lorsque l'épaisseur du film augmente. Le film de SiO₂ GLAD déposé de 1000 nm (figure 2.40 (c)) présente une morphologie similaire à celle du film 380 nm, mais avec des microstructures de taille plus grande qui sont empilées et semblent alignées avec les motifs du substrat d'origine. En raison des processus d'ombrage qui régissent la croissance, pour ces épaisseurs, les nanostructures déposées dans les zones supérieures entravent la croissance de celles déposées dans les zones inférieures. À ce stade du dépôt, les nanostructures les plus développées intègrent les plus petites, ce qui entraîne la croissance de structures plus grandes.

Après le dépôt de la couche de tungstène, une partie du vide est recouverte par cette couche mais la topographie en monticule est encore évidente pour les deux échantillons.

L'ensemble des échantillons a été caractérisé par la plateforme pompe-sonde. Une mesure de la vitesse de groupe a été effectuée pour l'ensemble des films dans les directions x et y pour un nombre d'onde $k = 2\pi \times 3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 2.4, dans lequel est aussi calculée l'anisotropie pour chaque échantillon.

Pour les films sur des substrats plats, les vitesses du mode Rayleigh sont très similaires $V_x = 1215 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1230 \text{ m.s}^{-1}$ pour le premier film à 380 nm et $V_x = 1060 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1090 \text{ m.s}^{-1}$ pour le deuxième film à 1000 nm. Ces films ne présentent aucune anisotropie notable sur la propagation des modes de Rayleigh.

Pour le premier film (380 nm) déposé sur un substrat structuré, une légère différence des vitesses est remarquée entre les deux directions avec $V_x = 1050 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_y = 1200 \text{ m.s}^{-1}$. Un coefficient d'anisotropie de 1,14 est à noter pour cet échantillon. Cette différence est liée à la microstructure du film GLAD qui était observée dans l'image MEB de la figure 2.40 : un élargissement de la section transversale de la microstructure est bien remarqué. L'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 1000 nm entraîne une diminution de la vitesse de l'onde de Rayleigh dans la direction y , avec $V_y = 1020 \text{ m.s}^{-1}$. Pour la direction x la courbe de dispersion est trop bruitée et n'avons pas pu déterminer une vitesse fiable pour le mode de Rayleigh. Cette diminution de vitesse dans la direction y

est principalement attribuée à la formation des monticules / facettes allongés avec plus d'espace entre eux.

L'ensemble des résultats suggère que la rugosité des substrats pourrait avoir un fort impact sur la morphologie du film. Dans ce cas, il est probable que le développement en colonnes soit fortement affecté par les caractéristiques du substrat. En utilisant de tels substrats avec des motifs en surface bien définis, il a été déterminé que la propagation des ondes élastiques est intimement liée à l'évolution microstructurale en fonction de l'épaisseur.

2.6/ CONCLUSION

Ce deuxième chapitre nous a tout d'abord permis d'introduire les notions fondamentales ainsi que la terminologie utilisée pour la propagation des ondes élastiques. Par la suite nous avons décrit notre instrument de caractérisation : le banc pompe-sonde hétérodyne femtoseconde. Ce banc a été développé en 2011 en collaboration avec le laboratoire LOMA. Il repose sur le principe de l'acoustique picoseconde avec l'utilisation d'impulsions femtosecondes pompe (génération des ondes élastiques) et sonde (détection par variation de réflectivité) avec la technique ASOPS (ASynchronous OPTical Sampling).

Bien que des structures GLAD puissent être facilement fabriquées dans de nombreux matériaux en utilisant les mêmes techniques générales, le dépôt spécifique et le comportement de croissance de chaque matériau sont différents. Plusieurs échantillons avec différents matériaux ont été fabriqués en utilisant un angle d'incidence du flux de particule ($\alpha = 80^\circ$). Ces échantillons ont été caractérisés par le banc de mesure pompe-sonde femtoseconde, ce qui a permis d'observer et de mesurer la vitesse de propagation des ondes de Rayleigh. Basée sur l'observation MEB, les couches minces comme Au, Ag et Cu donnent lieu à une croissance poreuse avec des cylindres symétriques conduisant à un comportement isotrope pour les vitesses de groupe des ondes de Rayleigh. D'autres films minces comme W, Zr et Mo présentent des colonnes asymétriques de forme elliptique et des régions vides, créées pendant la phase de croissance, ce qui conduit à un comportement anisotrope sur les vitesses de groupe. Cette dépendance directionnelle des propriétés élastiques a été reliée à la microstructuration anisotrope des films. Chaque film présente des propriétés structurelles spécifiques au matériau qui reflètent des différences dans les caractéristiques de croissance, telles que la diffusion atomique, les taux de nucléation, les distributions de flux de vapeur.

Des simulations numériques ont montré que la morphologie anisotrope joue un rôle primordial sur la dispersion et la propagation anisotrope des ondes de Rayleigh. Le modèle développé montre une forte dépendance à la géométrie des trous, alors que l'inclinaison de la structure n'influence que légèrement. La réduction des vitesses peut être aussi reliée à la nanoporosité du film.

Les conditions de dépôts constituent un élément clé de la croissance des nanocolonnes formées par la technique GLAD. Elles peuvent fortement influencer certaines caractéristiques et la structure finale des films minces.

L'influence de l'angle de dépôt α a été étudiée sur des films de molybdène. Les résultats ont montré une forte anisotropie ainsi qu'une réduction de la vitesse de Rayleigh au fur et à mesure que α augmente. Pendant la croissance des colonnes inclinées, les colonnes s'élargissent progressivement avec un grand axe perpendiculaire aux flux de particules, produisant des structures en colonnes asymétriques en éventail. Du fait que les propriétés élastiques sont intimement liées à la morphologie colonnaire, cette anisotropie structurelle génère une anisotropie correspondante dans le comportement élastique. Ces résultats sont comparables avec ceux d'une étude précédente avec des films de W.

L'étude des films minces de W pour différentes épaisseurs nous a permis de comprendre l'évolution de leur croissance et de leur microstructure. À partir des informations observées sur les images MEB, on a mis en évidence l'évolution du caractère anisotrope des morphologies obtenues en fonction de l'épaisseur des films (de 50 nm à 1000 nm). L'angle de la colonne a été maintenu constant autour de 39° quelle que soit l'épaisseur du film et les colonnes sont devenues de plus en plus asymétriques avec des coupes transversales allongées perpendiculaires au flux de particules. Cette microstructure anisotrope a été corrélée avec le caractère balistique des particules pulvérisées (flux directionnel élevé), et un effet d'ombrage important dès le début de la croissance. La vitesse des ondes élastiques est réduite à mesure que l'épaisseur du film augmente en raison d'une architecture plus poreuse (augmentation de la macro et de la nanoporosité). L'anisotropie élastique est plus élevée pour les films les plus épais. Ces propriétés élastiques asymétriques ont été directement liées aux caractéristiques structurales anisotropes des films de tungstène.

L'influence de la pression de pulvérisation d'argon a aussi été étudiée, le temps de dépôt étant ajusté pour obtenir une épaisseur de film constante de 400 nm. La pression de pulvérisation a été systématiquement modifiée de $2,5 \times 10^{-3}$ à 15×10^{-3} mbar. La forme allongée de la section en colonne dans la direction perpendiculaire au flux de particules, produite avec les pressions les plus basses, s'est progressivement transformée en colonnes moins inclinées et étroites avec une section plus isotrope pour les pressions les plus élevées. Cette évolution morphologique a été attribuée à la prédominance des atomes de tungstène thermalisés, moins directionnels et moins énergétiques qui affectent la croissance des films. En augmentant la pression d'argon, la vitesse des ondes élastiques augmente progressivement en raison du développement de colonnes moins espacées (diminution de la porosité). La microstructure colonnaire est devenue plus homogène à haute pression et induit un comportement plus isotrope dans la propagation des ondes élastiques.

L'étude des films minces W-Cu par co-pulvérisation GLAD pour différentes pressions nous a permis de comprendre l'évolution de leur croissance et de leur microstructure. Une gravure chimique humide a été utilisée pour éliminer le Cu et étudier l'influence de la structure inclinée poreuse sur la propagation des ondes élastiques et sur l'anisotropie du film. Une amélioration de l'anisotropie des films de W-Cu a été ainsi obtenue. Cet effet a été attribué à l'augmentation de la porosité directionnelle des films de W-Cu après la gravure chimique du cuivre.

La dernière partie de ce chapitre, a montré comment la croissance d'un film mince

déposé sur une surface rugueuse, en utilisant le dépôt GLAD ($\alpha = 85^\circ$), provoque l'apparition de fissures et des morphologies associés aux motifs de la surface du substrat. Ce phénomène, appelé propagation de microstructure, vient de l'effet d'ombrage favorisant la croissance des zones les plus élevées au détriment de la partie inférieure, amplifiant le motif du substrat dans le film. La propagation des ondes élastiques est également influencée par ce mécanisme. Une baisse de vitesse et une augmentation de l'anisotropie sont systématiquement mesurées pour les films GLAD sur le substrat structuré par rapport à ceux déposés sur un substrat plat. Cette différence est due à la morphologie, des monticules de forme allongée produite dans les films, ce qui gêne la propagation des ondes élastiques dans la direction du flux. Ce mécanisme pourrait être utilisé aussi comme outil de nanostructuration et, par conséquent, comme outil de contrôle des propriétés du film mince.

Le comportement des propriétés élastiques des films GLAD sont affectés par la morphologie en lien direct avec les mécanismes de croissance. Dans le chapitre suivant nous allons nous intéresser à l'étude des propriétés thermiques des films microstructurés GLAD.

PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES FILMS GLAD

3.1/ INTRODUCTION

L'application des nanomatériaux et des nanotechnologies à l'électronique moderne entraîne une diminution continue de la taille des nouveaux circuits et dispositifs. Parallèlement à cette miniaturisation croissante des dispositifs, le défi du refroidissement et de la gestion thermique appropriée sont des facteurs déterminants pour la vitesse, l'efficacité et la fiabilité du système [224]. Il n'est pas possible de résoudre correctement ces problèmes sans connaître les propriétés thermiques des composants du système. Dans cette partie, on va s'intéresser à étudier les propriétés thermiques des films minces déposés par la technique GLAD.

On a vu dans le chapitre précédent l'influence de la micro-structuration des films GLAD sur la dispersion des ondes élastiques. Une forte anisotropie, ainsi qu'une réduction des vitesses ont été observées en fonction des conditions des dépôts. Dans ce chapitre, on s'intéresse à étudier les modifications qu'entraîne la micro-structuration des films de tungstène GLAD sur les propriétés thermiques. On montrera que la morphologie structurale de ces films est aussi responsable de la réduction de la conductivité thermique et par la suite de l'anisotropie thermique révélée.

Le début de ce chapitre est consacré à des rappels et à des généralités sur le transport thermique. On présente par la suite quelques approches expérimentales de mesures de propriétés thermiques. On s'intéresse plus particulièrement à la technique 3ω (3ω), qui est l'une des méthodes expérimentales appropriées pour étudier les propriétés thermiques à l'échelle nanométrique. Elle a été largement utilisée pour étudier les propriétés thermiques de divers types de matériaux et de structures ainsi que de divers films minces. Une description complète de cette méthode sera détaillée. Dans une troisième partie, on présentera les résultats expérimentaux obtenus pour la détermination de la conductivité thermique des films tungstène GLAD. Plusieurs échantillons ont été fabriqués avec deux angles de dépôt $\alpha = 0$ et 80° et à différentes épaisseurs. Dans une dernière partie, on présentera les premiers résultats thermiques obtenus avec le montage de thermoréfectance pompe-sonde femtoseconde.

3.2/ TRANSPORT THERMIQUE ET SA CARACTÉRISATION

3.2.1/ TRANSFERT DE CHALEUR

Le transfert de chaleur est le transport d'énergie thermique d'un système à un autre sous l'influence d'un gradient de température. En général, la propagation de la chaleur s'effectue par trois types différents de transfert de chaleur : la convection thermique, le rayonnement ou la conduction (figure 3.1).

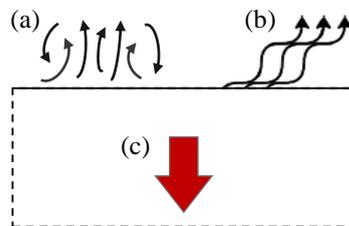


FIGURE 3.1 – Représentation des différents modes de transfert de chaleur : (a) la conduction thermique, (b) la convection et (c) le rayonnement.

Les modes de convection et de conduction thermique nécessitent un support pour le transfert de chaleur et sont en réalité impliqués dans une interaction entre des molécules d'un solide et d'un fluide (gaz ou liquide). Cependant, le transfert de chaleur par rayonnement peut également avoir lieu sous vide et il est indépendant de toute forme de fluide.

– La convection est définie comme le transfert de chaleur dans les fluides (liquides ou gaz) par la circulation des courants de chaleur d'une région à une autre. Il existe deux types de convection : forcée et naturelle. On parle de convection forcée lorsque l'écoulement du fluide est provoquée par un organe artificiel (pompe, turbine), permettant ainsi à la chaleur d'être transférée par ce mouvement de fluide. En revanche, aucune force n'est utilisée pour induire un mouvement de fluide dans la convection naturelle et un cycle de répétition naturel des fluides est créé par des différences de densité, elles mêmes provoquées par des différences de température.

Ce mécanisme de transfert est régi par la loi de Newton qui stipule que la densité de flux de chaleur échangée entre une paroi solide et un fluide en écoulement est proportionnelle à l'écart de température qui lui a donné naissance [225] tel que :

$$q_s = hA(T_s - T_\infty), \quad (3.1)$$

avec :

q_s est le taux de transfert de chaleur en W.

h est le coefficient d'échange convectif en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

A est l'aire perpendiculaire au flux de chaleur en m^2 .

T_s est la température de l'objet à la surface en K.

T_∞ est la température du fluide (loin de la surface) en K.

– Le rayonnement est défini comme le transfert de chaleur au moyen d'ondes électromagnétiques (EM). Contrairement à la conduction et à la convection, il ne nécessite aucun mouvement ni interaction des matériaux. C'est donc le seul mode de transfert de chaleur qui peut se propager dans le vide. L'exemple le plus simple est celui du rayonnement solaire. Le rayonnement thermique a pour origine le mouvement des charges électriques présentes dans la matière (qui génèrent alors une onde EM) et il est d'autant plus important que la température est élevée. Le rayonnement thermique ne diffère des autres ondes électromagnétiques, comme les ondes hertziennes par exemple, que par son origine : la température. En effet, tout corps rayonne tant que sa température est différente de 0 K.

Le corps noir sert de référence à l'étude du rayonnement thermique des corps. Il est capable d'absorber la totalité du rayonnement qu'il reçoit. La loi de Stefan-Boltzmann définit la relation entre le rayonnement thermique et la température d'un objet considéré comme un corps noir. Elle établit que l'émittance énergétique d'un corps en watts par mètre carré (puissance totale rayonnée par unité de surface dans le demi-espace libre d'un corps noir) est liée à sa température. Le flux d'énergie rayonnée émis par une surface réelle quelconque [225] est :

$$q_r = \varepsilon \sigma A T^4, \quad (3.2)$$

avec :

q_r est le taux de transfert de chaleur en W.

A est la surface du corps en m^2 .

ε est l'émissivité, indice valant 1 pour un corps noir.

σ est la constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \times 10^{-8}$) en $W.m^{-2}.K^{-4}$.

T est la température du corps en K.

Comme il est observé dans l'équation 3.2, le facteur le plus important dans le transfert de chaleur par rayonnement est la température absolue du matériau à la puissance quatre. Par conséquent, il est possible de réduire considérablement les pertes de chaleur rayonnées en diminuant légèrement la température du matériau et de préférence en réduisant sa surface.

– La conduction est définie comme le transfert de chaleur dans le solide d'un milieu à haute température à un milieu de basse température en raison de l'existence d'un gradient de température dans le solide. Les atomes adjacents d'énergie supérieure vibrent les uns contre les autres, ce qui transfère l'énergie supérieure à l'énergie inférieure. Les fluides et les gaz sont moins conducteurs que les solides (les métaux sont les meilleurs conducteurs) car ils sont moins denses, ce qui signifie que la distance entre les atomes est plus grande.

La conduction thermique est décrite par la loi de Fourier : la quantité de chaleur conduite par unité de temps dans une certaine direction d'un matériau solide homogène est égale au produit de la surface conductrice perpendiculaire au trajet de flux de chaleur et à la conductivité thermique du matériau. Ceci est exprimé dans l'équation suivante [225] :

$$q_x = \frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}, \quad (3.3)$$

avec :

q_x est le taux de chaleur transférée en W.

Q est la chaleur ou l'énergie thermique en J.

k est la conductivité thermique du matériau en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

A est la surface de matériau perpendiculaire au flux thermique en m^2 .

$\frac{dT}{dx}$ est le gradient de température au point x considéré en K.m^{-1} .

Le signe moins traduit le fait que les échanges tendent à uniformiser la température, autrement dit que spontanément les transferts thermiques se produisent du corps chaud vers le corps froid.

À partir de la loi de Fourier sur la conduction thermique, une équation différentielle partielle du second ordre définissant la distribution de la température en fonction du temps peut être déduite. Cette équation est connue sous le nom d'équation de chaleur. Cette équation est donnée par :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \nabla^2 T = \frac{Q}{\rho c_p} \quad (3.4)$$

où $D = \frac{k}{\rho c_p}$ est le coefficient de diffusion thermique, ρ la masse volumique en kg.m^{-3} et c_p la capacité thermique massique à pression constante en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il faut noter que cette équation est valable dans un milieu isotrope et homogène. Cependant, les matériaux créés naturellement ou artificiellement (le cas des films GLAD) peuvent présenter une anisotropie structurelle, qui rend la conductivité thermique différente selon la direction de propagation de la chaleur. Dans ces matériaux, le flux de chaleur aura donc une direction privilégiée. Dans le cas anisotrope, le flux de chaleur s'écrit :

$$\vec{q} = -\vec{k} \nabla T, \quad (3.5)$$

par la suite l'équation de chaleur devient :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\vec{k} \nabla T) = Q \quad (3.6)$$

Bien que les trois processus de transferts thermiques puissent avoir lieu simultanément, l'un des mécanismes est généralement prépondérant, en fonction de l'état de la matière et des conditions expérimentales. Dans notre étude, le point de départ sera toujours l'équation de la chaleur, ce qui suppose que les transferts thermiques sont gouvernés par la conduction thermique. Les deux autres modes de transfert seront négligés et considérés comme des perturbations entraînant des déviations par rapport aux modèles étudiés.

– RÉGIMES DE CONDUCTION THERMIQUE

A mesure que les échelles de longueur mises en jeu diminuent, la physique des phénomènes thermiques change. Ainsi, en conduction, lorsque les distances deviennent plus petites que le libre parcours moyen des porteurs de chaleur (comme les phonons), le transport de chaleur change radicalement de nature. On passe d'un régime de diffusion, où les porteurs de chaleur subissent des collisions aléatoires à des processus balistiques pour lesquels les porteurs de chaleur transmettent directement leur énergie d'un point à un autre du volume considéré [226].

La figure 3.2 montre les mouvements des porteurs d'énergie en régime diffusif et en régime balistique : dans le premier de ces deux cas, ils subissent un grand nombre d'événements de diffusion (collision). À chaque collision, une partie de l'énergie du porteur est échangée avec le partenaire de collision : un grand nombre de collisions favorise donc l'homogénéisation de l'énergie des porteurs d'énergie. Il y a alors équilibre thermodynamique local [227].

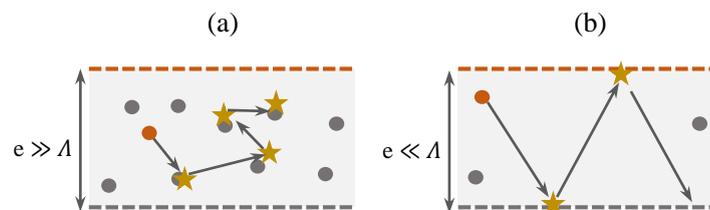


FIGURE 3.2 – (a) Transfert diffusif : la particule subit un grand nombre de collisions entre les deux surfaces. (b) Transfert balistique : la particule se déplace d'une surface à l'autre sans collision : l'énergie des porteurs est acquise ou cédée aux surfaces, d'après [227]. e : épaisseur de la couche ; Λ : libre parcours moyen.

Dans le deuxième cas (figure 3.2(b)), les porteurs d'énergie n'interagissent pas dans le volume car leur libre parcours moyen est trop grand par rapport à la taille du milieu. L'essentiel des interactions a donc lieu avec les surfaces : c'est le régime balistique. Une portion de l'énergie des porteurs d'énergie est cédée par collision avec la surface froide. De même, les porteurs d'énergie captent une partie de l'énergie de la surface chaude lorsqu'ils interagissent avec elle.

On définit le nombre de Knudsen¹ :

$$K_n = \frac{\Lambda}{D}, \quad (3.7)$$

avec Λ le libre parcours moyen des particules et D la taille caractéristique du système. Pour ($K_n \gg 1$), c'est-à-dire tant que D est grand par rapport au libre parcours moyen, le transport de chaleur est diffusif et obéit à la loi de Fourier. Lorsque ($K_n \ll 1$), le transfert de chaleur devient majoritairement balistique.

1. Du nom de Martin Knudsen (1871-1949)

3.2.2/ MÉTHODES EXPÉRIMENTALES POUR LA MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

L'étude de la conductivité thermique présente un grand intérêt technologique. Les matériaux à haute conductivité thermique, tels que le diamant ou le silicium, ont fait l'objet de nombreuses études, notamment en raison de leurs applications potentielles dans la gestion thermique de l'électronique [228, 229]. Les matériaux à faible conductivité thermique, tels que les skuttérudites, les chalcogénures et les oxydes sont au centre de la recherche de matériaux thermoélectriques à haute efficacité [230, 231].

Il existe de nombreuses méthodes pour la détermination ou la mesure de la conductivité thermique d'un matériau. Ces techniques sont différenciées principalement en ce qui concerne : la plage de conductivités thermiques, le type et la forme du matériau, le temps et la précision de mesure et la plage de températures. Donc, chacune de ces techniques présente son propre avantage ainsi que sa limitation inhérente. Dans cette section, on passe en revue certains aspects des méthodes optiques et électriques permettant de mesurer les propriétés thermiques des matériaux.

3.2.2.1/ MÉTHODES OPTIQUES

– MÉTHODE FLASH

La méthode flash est particulièrement utilisée pour déterminer la diffusivité et la capacité thermique des matériaux solides et homogènes, ainsi que pour la conductivité thermique. Elle a été décrite pour la première fois par Parker *et al.* en 1961 [232]. La méthode peut être utilisée pour étudier les propriétés des verres, des métaux et des céramiques avec un bon niveau de fiabilité sur les mesures réalisées [233, 234]. Un flash lumineux (laser, lampe flash), de durée inférieure à la milliseconde, irradie la face arrière de l'échantillon. La température est relevée sur la face avant par un capteur (photodiode, thermocouple, caméra infrarouge). La figure 3.3 montre le schéma du principe de la méthode.

A partir d'une solution analytique pour la température transitoire de l'échantillon, sous certaines conditions, la diffusivité thermique D est déterminée. Dans le cas où la capacité thermique spécifique et la densité du matériau sont connues, la conductivité thermique peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$D = \frac{0.138 \times d^2}{t_{1/2}} \rightarrow D = \frac{k}{\rho c_p}, \quad (3.8)$$

La diffusivité thermique est calculée à partir de l'épaisseur d de l'échantillon et du temps $t_{1/2}$ [234], le temps nécessaire pour que la température de la surface avant atteigne la moitié de sa valeur maximale [235].

L'avantage de la méthode de flash laser est qu'aucune mesure de la température absolue ni du flux de chaleur ne sont nécessaires pour déterminer la propriété thermique. La mesure de la diffusivité thermique est calculée en fonction du changement de température

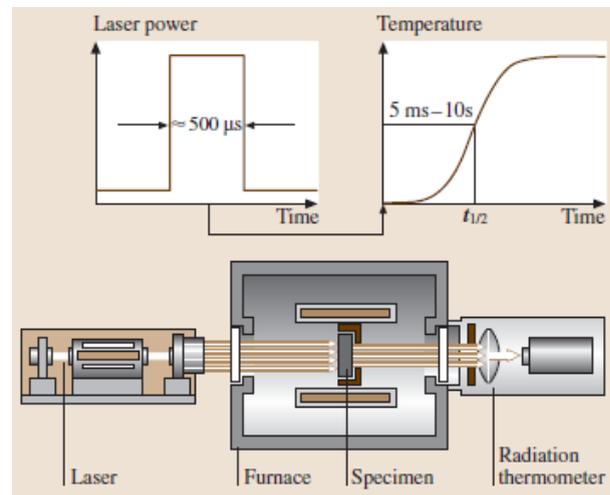


FIGURE 3.3 – Principe de la méthode flash laser [233].

relatif en fonction du temps uniquement. C'est la principale raison pour laquelle, même à des températures élevées, on peut atteindre des incertitudes relatives de mesure dans la plage de 3-5% [236, 237].

Grâce à sa précision, sa fiabilité et sa simplicité la méthode flash est devenue l'une des techniques expérimentales les plus utilisées dans les laboratoires scientifiques et industriels. Elle forme la base des standards français et japonais (ASTM 1992, JIS 1991) pour la détermination de la diffusivité thermique.

– THERMOREFLECTANCE TDTR

La technique de thermoréflexance TDTR (Time Domain ThermoReflectance) est utilisée pour la caractérisation thermique des couches minces à l'échelle submicrométrique. Le principe de la méthode pompe-sonde est décrite dans le chapitre 2 de ce manuscrit. En résumé, un faisceau laser intense (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 (sonde), de plus faible puissance. 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. La variation relative de la réflectivité est alors directement proportionnelle à la variation de température [238] :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \Delta T = C_{TR} \Delta T, \quad (3.9)$$

avec R le coefficient de réflexion en puissance, T la température et C_{TR} défini comme le coefficient de thermoréflexance qui dépend notamment des propriétés thermo-optiques du matériau ainsi que de la longueur d'onde considérée [239, 240, 241].

La variation de réflectivité étant une image de la variation de la température, il est

ainsi possible d'extraire les informations thermiques présentes dans les courbes de thermorélectance en utilisant un modèle théorique thermique [180]. L'un des modèles que nous utilisons repose sur la méthode des quadripôles thermiques et a été adapté par le LOMA (Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine) [176, 242]. Ce modèle permet de décrire l'évolution de la température après l'absorption de l'énergie par le transducteur. Son principe consiste à lier le flux et la température à l'entrée d'un système avec le flux et la température en sortie de ce système, via les équations de la chaleur dans l'espace de Laplace-Hankel.

Lors du traitement des données expérimentales, le modèle théorique est ajusté avec la courbe de thermorélectance expérimentale pour extraire les propriétés thermophysiques. Certains paramètres doivent être fixés donc parfaitement caractérisés (comme l'épaisseur du transducteur, la taille des faisceaux à la surface de l'échantillon, etc.) et d'autres paramètres libres (conductivités thermiques et résistance thermique d'interface) par exemple, sont ajustés afin de faire concorder le modèle théorique avec les résultats expérimentaux. Les paramètres d'entrée affectent les signaux et doivent être prédéterminés aussi précisément que possible. Pour la caractérisation de la taille des faisceaux lasers sur la surface de l'échantillon étudié, on utilise la méthode de convolution spatiale [180].

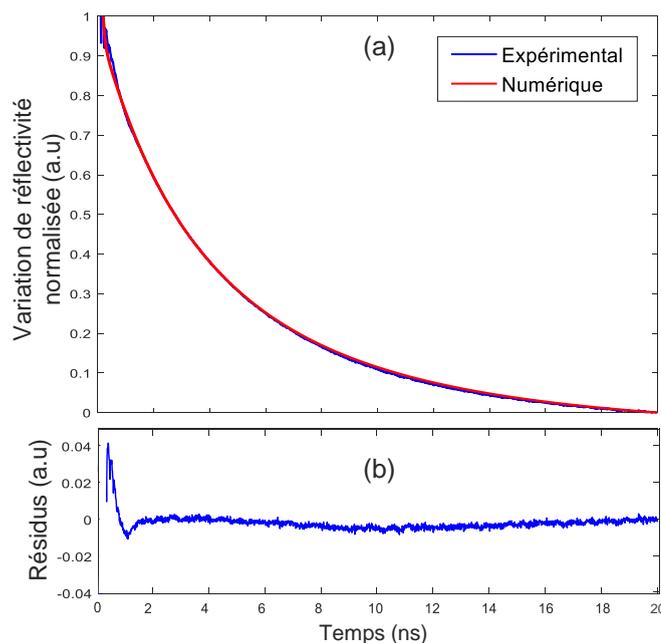


FIGURE 3.4 – Détermination de la conductivité thermique d'un film mince d'or (190 nm). (a) Ajustement de la courbe de thermorélectance expérimentale et de la courbe numérique obtenue par le modèle basé sur la méthode des quadripôles thermiques. (b) Courbe des résidus, qui représente l'erreur absolue entre la courbe expérimentale et numérique.

Un exemple de caractérisation réalisé avec le banc pompe-sonde est présenté dans cette section. L'échantillon est composé d'un film mince d'or déposé sur un substrat de silicium. La figure 3.4 (a), présente l'ajustement entre la courbe de thermorélectance expérimentale (en bleu) et la courbe théorique (en rouge) qui a été calculée avec les

paramètres suivant :

- Taille des rayons : 1,3 μm
- Conductivité thermique du substrat : 150 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Masse volumique du film : 19300 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Chaleur massique du film : 128 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Épaisseur du film : 190 \pm 5 nm
- Conductivité thermique du film : 145 \pm 5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Résistance thermique d'interface : 15 \pm 2 $\times 10^{-9}$ $\text{K}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{W}^{-1}$

Un bon accord est trouvé entre les deux courbes, la différence (résidu), représentée dans la figure 3.4 (b), reste inférieure à 4 %. Les simulations débutent à 200 ps après la coïncidence pour éliminer les effets acoustiques présents aux temps courts.

Cependant, l'extraction de la propriété cible avec plusieurs paramètres inconnus pose de grands défis. Pour cela, le nombre d'inconnus doit être réduit lors de l'exécution de la mesure. Par exemple, la capacité calorifique est généralement prédéterminée à partir de mesures séparées en utilisant la calorimétrie à balayage différentiel ou les valeurs connues dans la littérature, les paramètres inconnus étant souvent réduits à la conductivité thermique dans le plan et hors plan et la résistance thermique d'interface. Le nombre de paramètres inconnus peut être réduit davantage si les échantillons sont isotropes, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de différencier les propriétés thermiques dans le plan et hors plan.

3.2.2.2/ MÉTHODES ÉLECTRIQUES

– MÉTHODE DIRECTE

La méthode de chauffage directe, qui peut être utilisée pour des matériaux électriquement conducteurs tels que les métaux, est bien répandue pour la mesure de la conductivité thermique. Un flux de chaleur est imposé à une des extrémités de l'échantillon, typiquement par une résistance chauffante, l'autre extrémité étant couplée à un puits de chaleur (substrat). Les échantillons sont généralement des fils, des tuyaux ou des tiges d'un diamètre compris entre 0,5 mm et 20 mm et d'une longueur comprise entre 50 mm et 500 mm [233]. La puissance dissipée sur la résistance donne naissance à un flux de chaleur qui traverse l'échantillon. Un thermocouple mesure le gradient de température présent dans l'échantillon sur une distance L (figure 3.5). La conductivité de l'échantillon s'écrit [243] :

$$k = \frac{Q \times L}{A \times \Delta T}, \quad (3.10)$$

où Q et A sont respectivement le flux de chaleur en régime permanent et la section de l'échantillon. Pour un matériau isolant, il existe une grande incertitude liée au flux de chaleur traversant l'échantillon et notamment due aux pertes par convection-radiation. Il est possible de s'en affranchir en couplant l'échantillon à un matériau étalon, avec une méthode comparative. Le matériau à identifier est mis en série ou en parallèle avec

l'étalon [244]. Dans ce cas, l'incertitude sur la conductivité thermique de l'étalon sera transmise à celle du matériau étudié. Cette méthode n'est pas recommandée dans le cas des films minces vue que la mesure du gradient de température doit être réalisée suffisamment loin du substrat afin de négliger son influence [245, 246].

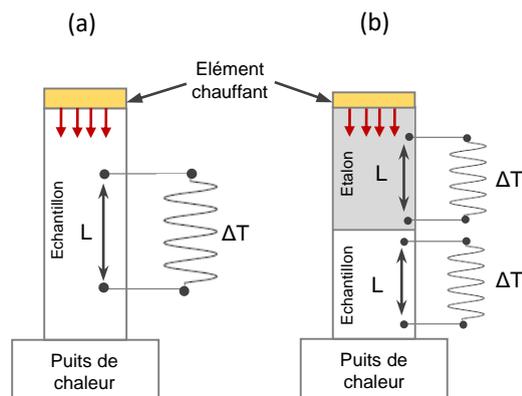


FIGURE 3.5 – Méthode directe (a) et comparative (b), d'après [247].

– MICROSCOPE THERMIQUE À BALAYAGE (STHM)

La microscopie thermique à balayage, connue en anglais sous le nom "scanning thermal microscopy", est développée pour la caractérisation thermique locale de matériaux et de systèmes depuis 1986 [248]. La méthode permet des mesures thermiques à l'échelle nanométrique. Ces mesures peuvent inclure les propriétés thermiques des matériaux, la conductivité thermique, la capacité calorifique et la chaleur latente. Cette technique a été appliquée pour la caractérisation de différents matériaux tels que : des matériaux massifs [249, 250, 251], des films minces [252, 253, 254] et des matériaux poreux [255, 256].

De nos jours, la technique est principalement basée sur une configuration AFM (Atomic Force Microscopy). Le montage se fait en remplaçant dans la sonde AFM, la pointe par un capteur de température (thermocouple ou sonde Wollaston par exemple). Une cale piézoélectrique reliée à un système d'asservissement permet de maintenir constante la force de contact entre la pointe SThM et la surface analysée. Il existe deux régimes de fonctionnement [257] :

- Le régime dit "pointe froide", lorsque la pointe de contact est non alimentée et où l'échantillon est chauffé ou alimenté électriquement. La pointe est passive et ses variations de température sont dépendantes de la température locale à la surface. Cette configuration est principalement utilisée pour réaliser des cartographies de la température à la surface des échantillons.
- Le deuxième régime dit "pointe chaude", est utilisé pour déterminer les propriétés thermiques locales d'un échantillon. Dans ce cas le fil de contact est maintenu à une température constante grâce à un système d'asservissement. Le signal électrique correspond au flux de chaleur qui est transmis entre la sonde et le matériau. En modélisant la géométrie de la pointe ainsi que la nature des contacts entre la pointe et la surface il est possible d'extraire certaines propriétés thermophysiques locales de l'échantillon [245].

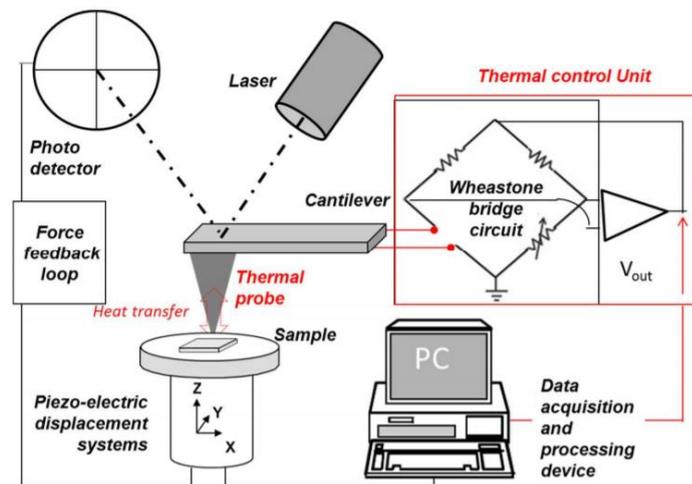


FIGURE 3.6 – Mise en place d'un système SThM basé sur une configuration AFM. Ici, le signal de sortie est la tension V_{out} délivrée par une "unité de contrôle thermique". Un pont Wheatstone équilibré peut être utilisé pour maintenir la température moyenne de la sonde à une valeur constante [258].

La figure 3.6 décrit le fonctionnement d'un SThM. Ce montage est ainsi composé d'une partie mécanique couplée à un système d'asservissement qui permet de maintenir la force du contact pointe-échantillon constante. Il comporte aussi une partie électrique qui permet le chauffage par effet Joule et la mesure du courant. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à la métrologie thermique aux petites échelles. Elle permet aussi de réaliser des mesures dans le plan. Cependant, l'évaluation des propriétés thermophysiques demande de bien maîtriser les paramètres de la sonde SThM (géométrie et propriétés thermiques notamment), les paramètres environnementaux et le contact sonde-matériaux induisant lui-même une résistance thermique de contact difficile à modéliser. Les pertes thermiques sont aussi nombreuses. La fiabilité de la mesure demande une importante étape d'étalonnage [259].

– MÉTHODE 3 OMEGA

Parmi les autres méthodes développées pour mesurer les propriétés thermiques fondamentales des matériaux, on trouve la méthode dite 3 omega (3ω). Elle a été décrite par D. G. Cahill en 1987 pour des matériaux massifs amorphes (verres) ayant une très faible conductivité thermique [260]. Elle a été ensuite largement utilisée pour mesurer la conductivité thermique de couches et de superréseaux de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur [261, 13, 262, 263].

Cette technique a déjà été utilisée pour mesurer la conductivité thermique d'une grande variété de matériaux, notamment de divers films diélectriques [13, 263], semi-conducteurs et électriquement conducteurs [264, 247], de matériaux poreux [265] et de matériaux nanostructurés, tels que les nanotubes de carbone [266]. Elle convient bien à la caractérisation des matériaux à faible conductivité thermique. Une variante de cette

technique a aussi été développée pour mesurer la conductivité thermique dans le plan des couches [267, 268].

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la détermination de la conductivité thermique, la méthode (3ω) possède quelques avantages uniques. Elle est capable de mesurer avec précision la conductivité thermique de films minces indépendamment de leur capacité calorifique. Elle est insensible aux erreurs/pertes par rayonnement, car le volume effectif de chaleur de la source de chaleur se situe dans une plage micrométrique [13, 247]. Par conséquent, une plus grande précision et une meilleure reproductibilité des données de la conductivité thermique du film peuvent être obtenues [269]. Cahill *et al.* [260] ont démontré que les pertes par rayonnement en utilisant la méthode 3ω sont inférieures à 2%. Un autre avantage est la détermination de la conductivité thermique dans les différentes directions pour les matériaux anisotropes. Cette méthode sera plus détaillée dans la suite de cette partie, car elle sera utilisée pour mesurer la conductivité thermique des films structurés par la technique GLAD.

3.3/ MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE PAR LA MÉTHODE 3ω

La technique 3ω utilise une ligne métallique, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur électriquement conductrice, de largeur $2b$ et de longueur l , qui est déposée sur la surface du matériau à tester. Cette ligne sert à la fois de source de chaleur et de capteur de température. Son dépôt est réalisé avec une configuration particulière. Il s'agit d'une bande qui se divise en deux ou quatre électrodes.

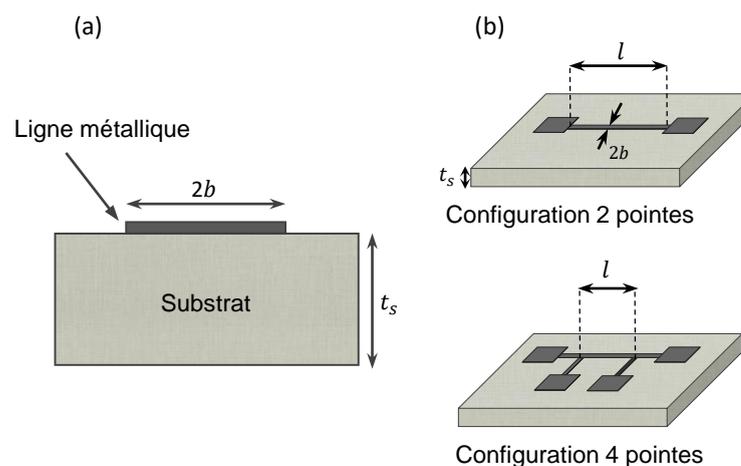


FIGURE 3.7 – (a) Vue en coupe et b) Vue de dessus décrivant les différentes configurations possibles (2 ou 4 points) du principe de la méthode 3ω . Une ligne métallique, de largeur $2b$ et de longueur l , est déposée sur un substrat d'épaisseur t_s . Elle sert à la fois de dispositif chauffant et de capteur de température.

La figure 3.7 présente les deux types de configuration couramment utilisés avec la méthode 3ω . Le premier type de capteur utilise deux électrodes de contact à chaque

extrémité de la ligne. Des sondes de courant et de tension sont placées sur ces deux électrodes. La configuration à deux pointes est utile en raison de sa conception simple et de la facilité de création des motifs, mais elle peut présenter certains inconvénients. Les pointes du contact ont une grande masse thermique par rapport à la ligne métallique. Par conséquent, elles agissent comme des dissipateurs de chaleur, permettant à la chaleur générée à l'intérieur de la ligne de s'écouler vers l'extérieur. Il en résulte une augmentation de température plus importante au centre de la ligne qu'aux bords. Zong *et al.* ont montré que cet effet est plus prononcé aux basses fréquences, lorsque le gradient de température est plus grand et que la chaleur a plus de temps pour se propager dans le capteur au cours d'une oscillation [270]. Pour compenser ce phénomène, une deuxième configuration à quatre pointes est utilisée (figure 3.7). Les électrodes du courant sont placées aux extrémités de la ligne métallique et deux fils connectent les électrodes de tension. Cela permet de mesurer la tension uniquement dans la plage où le profil de température est approximativement constant.

3.3.1/ THÉORIE DE LA MÉTHODE 3ω

Un courant sinusoïdal $I(t)$ de pulsation ω passe à travers les deux électrodes extérieures de la ligne métallique, telle que :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t), \quad (3.11)$$

Par effet joule la puissance dissipée aura une fréquence deux fois plus grande que le courant introduit. Elle se compose d'une partie constante (P_{DC}) et d'une partie alternative (P_{AC}) :

$$P(t) = R \times \frac{I_0^2}{2} \times (1 + \cos(2\omega t)) = P_{DC} + P_{AC}, \quad (3.12)$$

où R est la résistance de la ligne métallique. Il en résulte que la température de la ligne va varier comme la puissance dissipée soit :

$$\Delta T(t) = \Delta T_{DC} + \Delta T_{AC} \cos(2\omega t + \varphi), \quad (3.13)$$

L'amplitude de la température alternative ΔT_{AC} , ainsi que le déphasage φ vont dépendre des propriétés thermiques de l'échantillon, notamment de la conductivité thermique.

La ligne métallique sert également de thermomètre pour détecter le changement de température en mesurant la résistance de la ligne. Dans les faibles variations de température, la résistance de la ligne augmente de manière linéaire avec l'augmentation de la température :

$$R = R_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (3.14)$$

où R_0 est la résistance de la ligne métallique à la température initial T_0 et α est le coefficient de température de la résistance (CTR), en anglais temperature coefficient of resistance (TCR), en K^{-1} :

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial T}. \quad (3.15)$$

En partant de l'expression précédente pour la température (3.13), l'équation de la résistance prend alors la forme suivante :

$$R = R_0[(1 + \alpha \Delta T_{DC}) + (\alpha \Delta T_{AC} \cos(2\omega t + \varphi))], \quad (3.16)$$

$$R = R_{DC} + R_{AC} \cos(2\omega t + \varphi),$$

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

Finalement, en mesurant la tension à travers la ligne métallique selon la loi d'Ohm, produit du courant (de pulsation ω) et de la résistance (de pulsation 2ω), une composante oscillant à la fréquence 3ω apparaît. C'est la mesure de la composante de tension 3ω , $V_{3\omega}$, qui permettra de remonter aux propriétés thermiques de l'échantillon et qui est à l'origine du nom de la méthode.

$$\boxed{V(t) = [R_{DC} + R_{AC} \cos(2\omega t + \varphi)] \times I_0 \cos(\omega t)} \\ = A_{1\omega} \cos(\omega t) + A'_{1\omega} \cos(\omega t + \varphi) + A_{3\omega} \cos(3\omega t + \varphi) \quad (3.17)$$

avec

$$A_{1\omega} = I_0 R_0 (1 + \alpha \Delta T_{DC}) \\ A'_{1\omega} = I_0 R_0 \left(\frac{1}{2} \alpha \Delta T_{AC} \right) \\ A_{3\omega} = I_0 R_0 \left(\frac{1}{2} \alpha \Delta T_{AC} \right) \quad (3.18)$$

En examinant l'équation (3.17), elle représente la somme de trois termes. En général, la valeur du coefficient de température de la résistance est très faible de l'ordre $10^{-3} K^{-1}$ [271]. Donc le premier terme est considéré plus grand que les deux autres termes et ne contient aucune information sur l'amplitude et la phase de l'oscillation de température. Ensuite, les deux premiers termes possèdent la même fréquence angulaire ω . L'amplitude du second terme étant considérée comme très faible comparée à celui du premier terme, il est difficile alors d'extraire ΔT_{AC} et φ du second terme. Par conséquent, seule la troisième composante harmonique peut nous amener à déterminer les valeurs de ΔT_{AC} et φ comme le montre l'équation (3.19).

$$\boxed{V_{3\omega} = \frac{1}{2} V_0 \alpha \Delta T_{AC} \cos(3\omega t + \varphi)} \quad (3.19)$$

où $V_0 = I_0 R_0$. Les composantes en phase et hors phase de l'élevation de température oscillante peuvent être déterminées à partir de la tension 3ω mesurée.

3.3.1.1/ SOLUTION ANALYTIQUE

Dans le cas le plus simple où une source de chaleur est sur un substrat isotrope semi-infini 3D, le transducteur peut être considéré comme une source linéaire 1D à condition que la profondeur de pénétration thermique (δ) soit beaucoup plus grande que la demi-largeur de la ligne métallique (b). Cahill *et al.* [260] ont déduit que le profil de flux de chaleur de la source de la canalisation était cylindrique, de rayon a , et pénétrait dans le volume de l'échantillon, comme indiqué dans la figure (3.8). En partant de l'équation de conduction thermique, l'amplitude ΔT de l'oscillation de température à une distance $\vec{r}(x, y)$ de la source de chaleur de la ligne, a d'abord été obtenue par Carslaw et Jaeger [272] :

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi k} K_0(qr), \quad (3.20)$$

où P/l est l'amplitude de la puissance dissipée par unité de longueur, k est la conductivité thermique du substrat et K_0 est la fonction de Bessel modifiée du second type d'ordre 0.

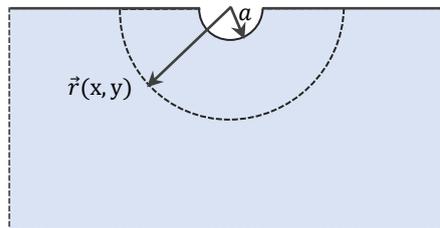


FIGURE 3.8 – Schéma de principe d'un flux de chaleur cylindrique d'une ligne 1D dans un substrat semi-infini.

La profondeur de pénétration thermique, $1/|q|$, est une mesure de la profondeur à laquelle les oscillations thermiques pénètrent à l'intérieur de l'échantillon. Elle est définie comme [261] :

$$\delta = \frac{1}{|q|} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}}, \quad (3.21)$$

et le nombre d'onde thermique :

$$|q| = \sqrt{\frac{i2\omega}{D}}, \quad (3.22)$$

où D est la diffusivité thermique du substrat, $D = \frac{k}{\rho C_p}$, liée à la conductivité thermique k , à la densité ρ et à la capacité thermique spécifique C_p du substrat.

Jusqu'à maintenant nous avons considéré une ligne infiniment fine 1D, alors qu'en réalité elle a une largeur finie $2b$. En utilisant le principe de superposition, les variations de

température s'obtiennent comme le produit de convolution spatial de l'équation 3.20 par une fonction porte (la largeur de la ligne métallique). On obtient l'expression générale des variations de la ligne métallique, proposée par Cahill [13] :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi k l} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(\xi b)}{(\xi b)^2 \sqrt{\xi^2 + q^2}} d\xi \quad (3.23)$$

où ξ est la variable de la transformée de Fourier spatiale. Cette équation décrit l'amplitude des oscillations de température à la surface de la ligne métallique en fonction de nombre d'onde thermique q , qui dépend des propriétés thermiques du matériau et de la fréquence du courant d'excitation.

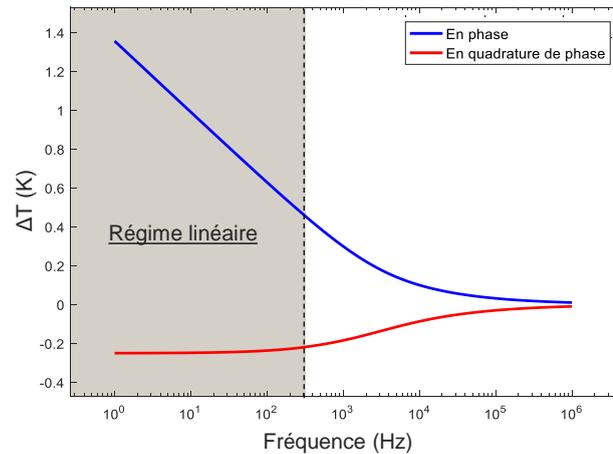


FIGURE 3.9 – Composantes en phase et en quadrature de phase de l'amplitude des oscillations de température ΔT en fonction de la fréquence d'excitation, calculées numériquement d'après l'équation (3.23). Les paramètres utilisés pour le calcul de ΔT sont celles d'un substrat de verre $k = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho = 2230 \text{ kg.m}^{-3}$, $C_p = 750 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $2b = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $l = 10 \text{ mm}$, $P = 0,01 \text{ W}$.

La figure 3.9 présente l'évolution de l'amplitude des oscillations de température ΔT en fonction de la fréquence d'excitation, obtenue après un calcul numérique de l'équation (3.23). Les valeurs de ΔT sont complexes : la partie réelle de ΔT correspond à la composante en phase et la partie imaginaire à la composante en quadrature de phase. On peut remarquer la zone où les fréquences sont les plus faibles, appelée "régime linéaire". Dans cette zone l'évolution de ΔT en fonction du logarithme de la fréquence est linéaire alors que la composante en quadrature de phase reste constante.

Dans ce régime thermique, les fréquences faibles correspondent aux zones où la profondeur de pénétration thermique δ est grande devant la largeur de la ligne ($\delta \gg b$) ou encore $|q|b \ll 1$. Dans ce cas [13, 273] :

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\sin(b\xi)}{b\xi} = 1, \quad (3.24)$$

et par la suite on peut approximer l'équation 3.23 par [274] :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi k l} \int_0^{\frac{1}{b}} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + q^2}} d\xi \approx \frac{P}{\pi k l} (-\ln(qb) + \varepsilon), \quad (3.25)$$

où ε est une constante d'ajustement approximative égale à 0,922 [263, 274]. Cette valeur analytique a été fournie par Duquesne *et al.*, qui ont trouvé que $\varepsilon = 3/2 - \gamma$, avec γ la constante d'Euler [275].

En remplaçant $q = \sqrt{\frac{i2\omega}{D}}$ dans l'équation 3.25, on obtient la relation suivante qui relie l'amplitude des oscillations de température et la fréquence d'excitation 2ω :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi k l} \left[-\frac{1}{2} \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{k}{\rho c_p b^2}\right) + \varepsilon - i\frac{\pi}{4} \right] \quad (3.26)$$

Cette équation est composée de deux parties. La partie réelle où l'oscillation de la température en phase décroît de manière logarithmique par rapport à la fréquence d'excitation 2ω et la partie imaginaire négative, qui est constante, des oscillations de température en quadrature de phase. La conductivité thermique du substrat peut être déterminée soit à partir de la partie réelle ou de la partie imaginaire.

La figure 3.10 montre les tracés de l'équation exacte (3.23) et son approximation (3.26) en fonction de la fréquence d'excitation. Dans le régime, linéaire on peut remarquer que la courbe de l'équation approximative correspond bien à celle de l'équation exacte et elles décroissent de manière logarithmique par rapport à f . On peut remarquer aussi sur la même plage de fréquences, que les oscillations de température des deux équations conservent la même amplitude.

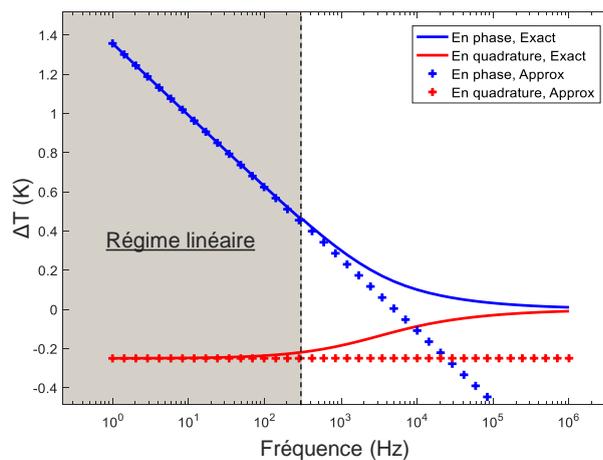


FIGURE 3.10 – Valeurs exactes et approximatives de l'amplitude des oscillations de température ΔT en fonction de la fréquence d'excitation, calculées respectivement selon l'équation (3.23) et l'équation (3.26). Les mêmes paramètres qu'à la figure 3.9 ont été utilisés pour le calcul.

Également à partir de la solution approximative (3.26), en exprimant la pente de la partie linéaire on voit que la pente ne dépend que de la conductivité thermique k et de la

puissance dissipée par unité de longueur P/l :

$$\frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln f_2 - \ln f_1} = -\frac{P}{2\pi kl}. \quad (3.27)$$

A partir de la mesure de la tension $V_{3\omega}$ on peut déduire la relation suivante² :

$$\Delta T = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha V_0} \quad (3.28)$$

La relation linéaire entre la tension du troisième harmonique et la fréquence d'excitation permet de calculer la pente, qui est :

$$pente = \frac{2}{\alpha V_0} \frac{V_{3\omega 2} - V_{3\omega 1}}{\ln f_2 - \ln f_1}, \quad (3.29)$$

Par conséquent, la conductivité thermique du substrat k peut être calculée à l'aide de l'équation :

$$k = \frac{P\alpha V_0}{4\pi l} \times \frac{1}{pente}. \quad (3.30)$$

Dans cette partie on s'est concentré sur la partie linéaire de la composante en phase de ΔT . Mais la conductivité thermique peut également être calculée à partir de la composante en quadrature de phase de la tension ($V_{3\omega}$). Néanmoins, Cahill a constaté que le calcul de la valeur de k en utilisant la pente de la composante en phase est plus fiable [13]. Aussi pour calculer la conductivité thermique, les mesures doivent être effectuées à des fréquences appartenant au régime linéaire. Dans la section suivante, on déterminera les conditions à appliquer pour définir les limites du régime linéaire.

3.3.1.2/ LIMITES DU RÉGIME LINÉAIRE

La formule intégrale des oscillations de température de Cahill a considéré un échantillon d'épaisseur semi-infinie, comme expliqué dans la section précédente. Cependant, en réalité, l'échantillon a une épaisseur finie qui aura une influence à basse fréquence, lorsque la longueur de pénétration thermique δ devient comparable à l'épaisseur du substrat. La manière de contourner cette limite géométrique est de restreindre la gamme de fréquences de manière à ce que l'oscillation thermique reste confinée dans l'épaisseur du substrat et que les effets de bord restent négligeables. Afin de définir avec précision les conditions aux limites du régime linéaire, une analyse d'erreur a été réalisée. Il a été constaté que pour une distance $\delta > 5b$ et $\delta < t_s/5$, l'erreur relative (ΔT) est inférieure à 1 % [277] :

2. Cette relation est donnée par erreur avec un facteur 4 dans la référence [13]. Elle a été corrigée lors d'un erratum ultérieur [276].

$$t_s/5 > \delta > 5b, \quad (3.31)$$

où t_s est l'épaisseur du substrat, par la suite :

$$t_s > 25b. \quad (3.32)$$

A partir de cette équation, il est possible de déterminer la largeur maximale de la ligne pour une épaisseur de substrat donnée afin d'obtenir un régime linéaire. Les limites de fréquences supérieure et inférieure du régime linéaire peuvent être déterminées :

$$\frac{25D}{4\pi t_s^2} < f_{\text{linéaire}} < \frac{D}{100\pi b^2}. \quad (3.33)$$

Pratiquement cette équation est appliquée pour déterminer la plage de fréquences où la mesure sera réalisée. Cependant, cette équation nécessite la connaissance de la diffusivité thermique du matériau et par conséquent de la conductivité thermique. C'est pour cela que, initialement, les propriétés thermiques du matériau à tester (la conductivité thermique, la capacité thermique spécifique et la densité) sont extraites de la littérature ou estimées afin d'obtenir une première estimation de la plage fréquentielle de travail.

3.3.1.3/ APPROXIMATION DE FILM MINCE

On étudie maintenant l'effet de la présence d'un film mince d'épaisseur t_f , déposé sur un substrat (figure 3.11), dont on veut déterminer la conductivité thermique. Lorsque la largeur de la ligne métallique est grande comparée à l'épaisseur du film ($2b \gg t_f$), un flux thermique apparaît perpendiculairement à l'interface film/ligne métallique. Si la conductivité thermique du film mince k_f est inférieure à la conductivité thermique du substrat ($k_f \ll k_s$) et la longueur de pénétration thermique est beaucoup plus grande que l'épaisseur du film ($\delta \gg t_f$), l'augmentation de l'amplitude thermique due à la couche mince ΔT_f est alors indépendante de la fréquence, et sera donnée par :

$$\Delta T_f = \frac{Pt_f}{2bk_f}. \quad (3.34)$$

Dans ce cas, l'amplitude thermique au niveau de la ligne métallique sera composée de deux parties : une première ΔT_s est due au substrat et la deuxième ΔT_f est due à la résistance thermique produite par le film. Cette amplitude s'ajoute à celle produite par le substrat et en conséquence, l'élévation de température à travers le film mince et le substrat étudié peut être exprimée comme suit [263] :

$$\Delta T_{f+s} = \Delta T_s + \Delta T_f. \quad (3.35)$$

La précision de cette mesure dépendra de la précision des mesures de la largeur de la ligne métallique $2b$ et de l'épaisseur du film mince t_f , mais également de la qualité

de la photolithographie nécessaire pour structurer la ligne. La mesure sera d'autant plus précise que la différence de conductivité thermique du film mince et du substrat sera grande.

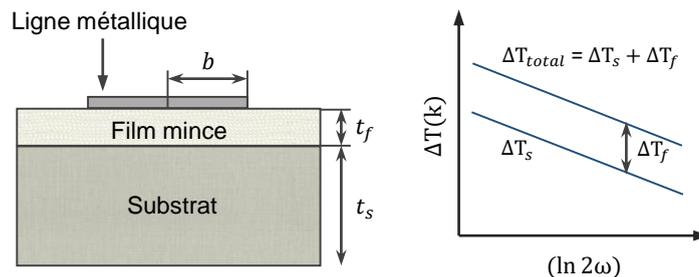


FIGURE 3.11 – Représentation schématique en coupe d'un film mince déposé sur un substrat pour une mesure 3ω . La variation de la température totale est égale à la somme de la variation de la température dans le substrat (ΔT_s) et dans le film mince (ΔT_f).

Étant donné que la mesure donne accès à $\Delta T_s + \Delta T_f$, il est donc indispensable de connaître ΔT_s pour remonter à k_f . Deux méthodes sont possibles. La première est la méthode 3ω directe. Dans ce cas, il faut connaître précisément les propriétés du substrat afin d'évaluer ΔT_s , à partir de l'équation 3.25. La deuxième est la méthode 3ω différentielle. Il est nécessaire de mesurer ΔT_s sur un échantillon de référence sans le film d'intérêt. Bien que la méthode 3ω différentielle nécessite deux séries de mesures, une étude détaillée réalisée par Borca-Tasciuc *et al.* [264] a montré que cette méthode était avantageuse par rapport à la méthode de la pente car elle permettait de réduire l'incertitude dans la détermination de la conductivité thermique du film en question.

Il faut noter que dans le cas d'un film mince électriquement conducteur ou d'un matériau semi-conducteur, une couche mince isolante supplémentaire est requise entre la ligne métallique et le film mince afin d'isoler électriquement cette ligne métallique. Différents oxydes peuvent être utilisées, parmi lesquels SiO_2 et Al_2O_3 sont largement utilisés. Dans ce cas, on devra mesurer séparément la conductivité thermique de la couche diélectrique et la conductivité thermique du système composé du film à mesurer et de la couche isolante.

Pour extraire les changements du signal influencé uniquement par le film d'intérêt, l'approche différentielle utilise l'écart de température moyen mesuré entre deux expériences similaires, l'une sur l'échantillon et l'autre sur un système sans le film étudié, qui sert d'échantillon de référence. La figure 3.12 illustre la composition de l'échantillon de référence (a) et de la structure multicouche (b) incluant le film d'intérêt.

En retirant le signal de l'échantillon de référence de celui de l'échantillon avec le film étudié, il est possible de soustraire la contribution de fond commune de la résistance thermique interfaciale parasite, telle que celle entre la ligne métallique et le film sous-jacent, et celle entre le substrat et la première couche déposée [264, 278, 279]. Dans cette condition, en partant de la même hypothèse que 3.34, la conductivité thermique du film est donnée par [264, 279] :

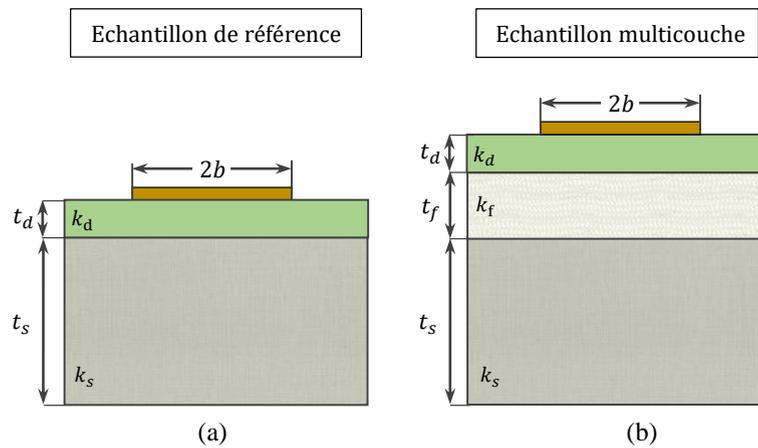


FIGURE 3.12 – Coupes transversales des échantillons de film sur substrat nécessaires pour la méthode 3ω différentielle : (a) échantillon de référence sans le film d'intérêt ; (b) échantillon multicouche comprenant le film d'intérêt et le film de référence sur substrat. La technique différentielle permet d'obtenir les valeurs de conductivité thermique de films minces électroconducteurs. Par conséquent, un film mince diélectrique (coloré en vert) entre la ligne métallique et le film mince conducteur d'intérêt est requis.

$$k_f = \frac{t_f}{2} \left[\left(\frac{2bIV_{3\omega}}{P\alpha V_0} \right)_{r+f} - \left(\frac{2bIV_{3\omega}}{P\alpha V_0} \right)_{r} \right]^{-1} \quad (3.36)$$

L'indice $r + f$ et r correspondent respectivement à l'échantillon avec le film à étudier et la structure de référence sans le film.

Ceci est facilement compris dans le cas limitatif d'un substrat semi-infini déposé avec un film de matériau identique au substrat. Dans cette situation, le capteur de température sur la surface mesure la même température que sans le film et, en conséquence, la chute de température à travers le film est nulle (en négligeant la résistance aux limites thermiques).

L'approximation de la conduction thermique unidimensionnelle à l'état stable à travers le film mince (3.35) exige que la conductivité thermique du substrat soit bien supérieure à celle du film. Cela devient difficile dans le cas limite d'un substrat semi-infini à faible conductivité thermique ou le cas d'un film de forte conductivité thermique. Un modèle plus élaboré a été développé par Borca-Tasciuc *et al.* [264] lorsque la géométrie de l'échantillon devient beaucoup plus complexe avec un système de multi-couche sur substrat et en particulier lorsque des couches présentant des propriétés thermophysiques anisotropes sont présentes. En résumé, ce modèle présente une solution basée sur un modèle bidimensionnel de conduction de chaleur à travers un système multi-couche déposé sur un substrat (figure 3.13). Le modèle prend en compte l'anisotropie de la conductivité thermique des couches et du substrat.

En utilisant aussi la technique d'intégrale de la transformation de Fourier, proposé par Cahill, l'amplitude complexe de l'oscillation de température de la ligne métallique est donnée par :

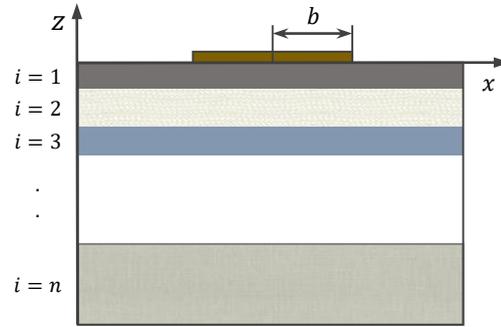


FIGURE 3.13 – Représentation schématique en coupe du modèle proposé par Borca-Tasciuc pour un système multi-couche de films minces.

$$\Delta T = \frac{-P}{\pi k_{z1}} \int_0^{\infty} \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(\xi b)}{(\xi b)^2 \sqrt{\xi^2 + q^2}} d\xi \quad (3.37)$$

où :

$$A_i = \frac{A_{i+1} \frac{k_{zi+1} B_{i+1}}{k_{zi} B_i} - \tanh(\varphi_i)}{1 - A_{i+1} \frac{k_{zi+1} B_{i+1}}{k_{zi} B_i} \tanh(\varphi_i)}, \quad i = 1 \dots n - 1 \quad (3.38)$$

$$B_i = \left(k_{xz} \xi^2 + \frac{j2\omega}{D_{zi}} \right)^{1/2}$$

$$\varphi_i = B_i t_i \quad \text{et} \quad k_{xz} = \frac{k_x}{k_z}$$

$$A_n = -\tanh(B_n t_n)^s$$

Avec $s = 1, 0, -1$ selon que la condition aux frontières de la face arrière du substrat (n -ième couche) soit respectivement adiabatique, semi-infinie, ou isotherme. Dans ces expressions, n est le nombre total des couches incluant le substrat, l'indice i fait référence à la i -ième couche, en commençant par la couche supérieure et t est l'épaisseur de la couche. L'indice x signifie qu'il s'agit de la direction parallèle au plan ("in-plane"), et l'indice z indique la direction perpendiculaire au plan ("cross-plane").

3.3.2/ ÉTAPES EXPÉRIMENTALES

Dans une première partie, on s'attachera à présenter les différentes étapes technologiques qui ont permis la fabrication finale des lignes métalliques. L'ensemble du procédé de fabrication a été réalisé au sein de la salle blanche "MIMENTO" du réseau Renatech (Réseau national de grandes centrales de technologie pour la Recherche Technologique de Base). On va donc détailler la fabrication de l'élément de base de la méthode 3ω . Celle-ci nécessite l'emploi de techniques de microfabrication standards et l'utilisation d'un masque pour la photolithographie. Dans une deuxième partie, on présentera la procédure expérimentale utilisée pour effectuer les mesures avec la méthode 3ω .

– PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Des lignes métalliques de largeur $2b$ et de longueur l doivent être déposées sur l'échantillon pour réaliser les mesures 3ω . Comme discuté précédemment, la largeur $2b$ nécessaire est choisie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Un masque photolitho est conçu avec le logiciel "Clewin", spécifique aux développements technologiques. Il comporte plusieurs motifs de lignes avec différentes géométries. La ligne métallique est conçue pour avoir deux ou quatre plots de contact afin de pouvoir faire des mesures comparatives d'une part et de prévoir l'éventualité d'échantillons de faibles dimensions. Le schéma reporté en figure 3.14 permet de visualiser le masque 4 pouces élaboré pour la photolithographie avec les différents motifs.

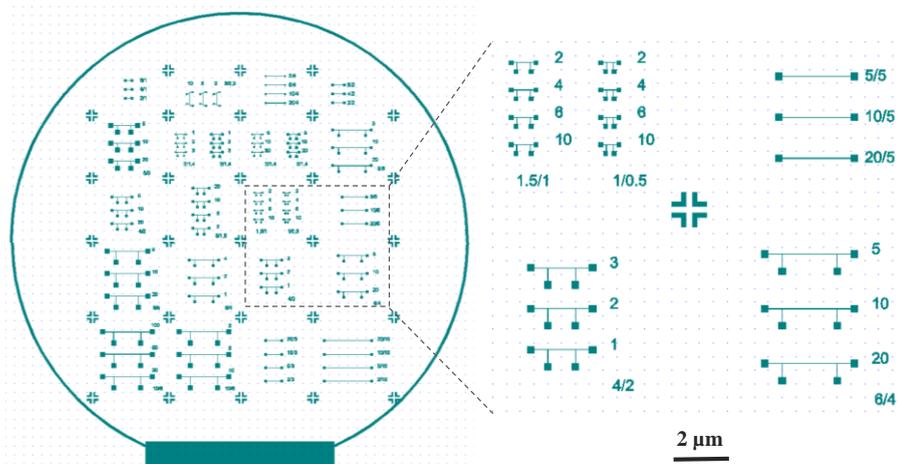


FIGURE 3.14 – Masque 4 pouces élaboré pour la photolithographie avec les différentes géométries.

Le métal choisi pour la ligne métallique doit avoir un TCR élevé pour augmenter la sensibilité de la mesure. En général, le platine est le matériau de choix pour les RTD (Resistance Temperature Detectors - capteurs de température à résistance), en raison de la linéarité de son TCR sur une large plage de températures, de sa stabilité chimique à haute température, de son coefficient de température élevé ($2-4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) [271], et en raison de sa capacité à résister à l'oxydation [280]. On a donc choisi le platine comme métal.

Le même procédé de fabrication sera utilisé pour la fabrication de l'ensemble des échantillons étudiés dans ce chapitre (soit pour des substrats en silicium ou en verre). Sur la figure 3.15 est présentée une description globale du procédé technologique mis en œuvre.

La première étape du procédé de fabrication consiste à isoler le substrat sur lequel sera structurée la ligne métallique. Les matériaux isolants couramment utilisés sont : l'oxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), les nitrures de silicium (SiN_x) et des polymères de type résines photosensibles ou bien des polyesters et des polyimides. Tous ces isolants ne sont pas employés dans les mêmes circonstances, et leurs utilisations dépendent des échantillons que l'on désire isoler et des conditions de dépôt.

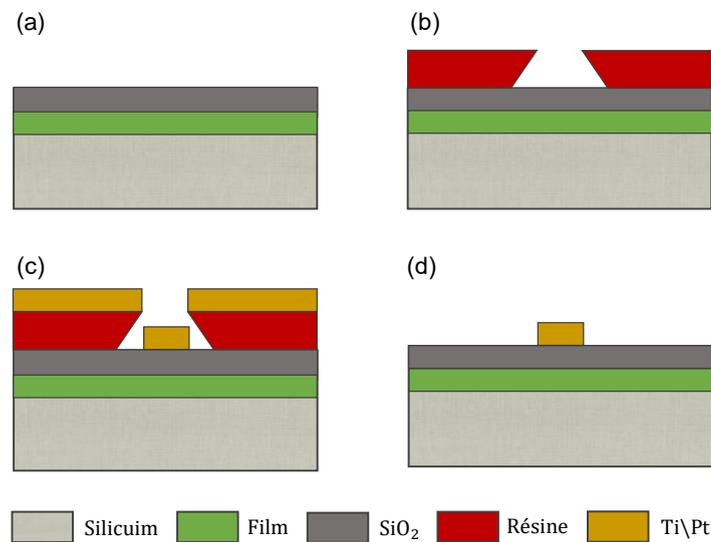


FIGURE 3.15 – Diagramme schématique de la fabrication en salle blanche de ligne métallique utilisée pour la mesure de conductivité thermique d'un film mince conducteur. (a) Dépôt de la couche isolante SiO_2 , (b) Photolithographie, (c) Dépôt titane/platine, (d) Soulèvement (lift-off).

L'équipe MIMENTO s'est spécialisée dans le dépôt de dioxyde de silicium (SiO_2) obtenues par dépôt chimique en phase vapeur par plasma à couplage inductif (ICPECVD). Ce type de dépôt présente l'avantage de pouvoir utiliser de basses températures de dépôt ($80\text{--}150^\circ$), évitant ainsi la formation de défauts dans le substrat de silicium sous-jacent, la diffusion de dopant et la dégradation des couches métalliques [281]. Afin de minimiser la résistance des interfaces thermiques et d'assurer l'adhésion du film métallique sur l'échantillon, une surface propre, dépourvue de particules et de solvants, est nécessaire. Pour cela, il faut bien nettoyer l'échantillon et bien le déshydrater avant chaque dépôt. Après le nettoyage du substrat, le dioxyde de silicium qui servira d'isolant électrique est déposé, ce qui correspond à l'étape (a) dans la figure 3.15. Un procédé classique de photolithographie est utilisé après afin de transférer les motifs des lignes sur l'échantillon. Une résine photosensible négative est alors enduite à la tournette sur l'échantillon. La vitesse et l'accélération de rotation détermine l'épaisseur de la couche. L'utilisation d'un promoteur d'adhérence est recommandée pour l'adhésion de la résine avec l'échantillon. Un recuit de l'échantillon après l'enduction de la résine permettra d'évacuer entièrement le solvant dans lequel elle est dissoute. En plus, il permet aussi de relaxer les contraintes accumulées dans le film, de diminuer la rugosité de la résine, et d'améliorer son adhésion au substrat. La résine est ensuite exposée au rayonnement Ultra-Violet au travers du masque. Les motifs du masque sont alors transférés à la résine après une étape de développement. Il faut noter que la durée et la température de recuit sont également très importants car ils définissent la taille du profil rentrant (étape figure 3.15(b)). Une couche de Pt/Ti est ensuite déposée par pulvérisation (ou évaporation) sur la face supérieure de l'échantillon (étape figure 3.15(c)). Pour le premier dépôt, nous avons utilisé le procédé de pulvérisation certes moins performant, en raison de l'indisponibilité du procédé d'évaporation au moment de la fabrication des échantillons. La couche de titane

sert de couche d'adhésion pour le platine.

Cette étape est toujours suivie par un lift-off de la résine. Cette opération consiste à mettre l'échantillon dans un bain de solvant fort (par exemple de l'acétone ou de Remover) pendant quelques heures. Par conséquent, seules les parties du métal directement en contact avec le substrat vont subsister et reproduire le motif (figure 3.15(d)). Les deux grands avantages de la méthode lift-off sont sa simplicité d'utilisation et le respect des dimensions latérales (faible undercut) [282].

Les recettes des différentes étapes de fabrication sont listées ci-dessous :

- Dépôt SiO_2 :
 - Par ICPECVD, épaisseur : 100 à 500 nm
- Photolithographie :
 - Enduction d'un promoteur d'adhérence TI Prime, vitesse : 3000 m.s^{-1} , accélération : 1000 m.s^{-2} , temps : 20 s
 - Recuit sur plaque chauffante à $102 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 min
 - Enduction de $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ de résine Ti09, vitesse : 1100 m.s^{-1} , accélération : 1000 m.s^{-2} , temps : 30 s
 - Recuit sur plaque chauffante à $102 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 90 s
 - Insolation à 70 mJ.cm^{-2} avec le masqueur
 - Recuit sur plaque chauffante à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 min
 - Insolation pendant 26 s sans le masqueur (Flood)
 - Développement avec le développeur MF26A pendant 70 s
- Dépôt titane/platine :
 - Par pulvérisation ou évaporation
 - Titane : 10-20 nm
 - Platine : 100-120 nm
- Soulèvement :
 - Nettoyage de la résine en bain d'acétone (ou Remover 1165 à $75 \text{ }^\circ\text{C}$) puis éthanol, sans ultrasons, jusqu'à décollement (pendant plusieurs heures)

La figure 3.16 présente quelques exemples de structures réalisées à l'aide de ce procédé technologique :

– CALIBRATION ET MESURE DE TCR

Le capteur constitue l'élément clé de la mesure thermique. La précision des propriétés thermiques mesurées dépend essentiellement de la sensibilité à la température et de la stabilité de cet élément. Dans le cas de la ligne métallique utilisée dans ces expériences, la propriété physique est sa résistance électrique. Le coefficient de température de résistance TCR, exprime la sensibilité du capteur et symbolise le facteur de changement de la résistance par degré de changement de température. On rappelle que le TCR, noté α (en K^{-1}), est défini par :

$$\alpha = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad (3.39)$$

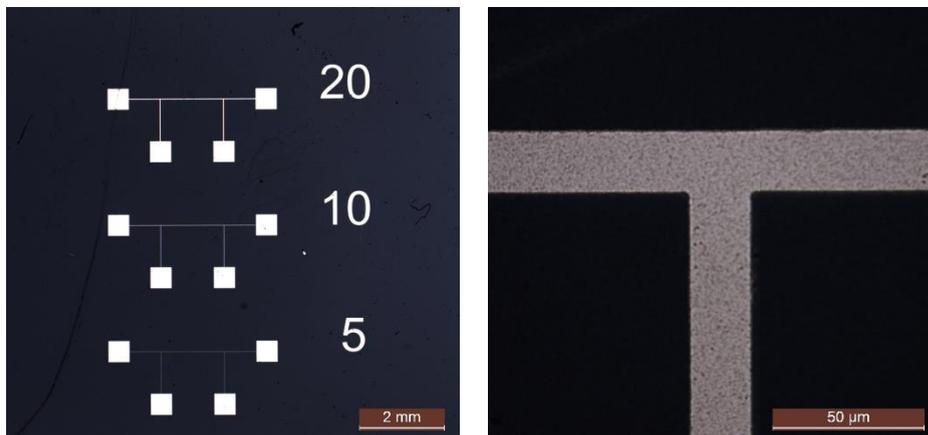


FIGURE 3.16 – Photographies prises par microscope optique après le lift-off de la ligne métallique structurée sur une couche diélectrique de dioxyde de silicium. Des lignes métalliques en platine pour une longueur $l = 3$ mm et des largeurs $2b = 5, 10$ et $20 \mu\text{m}$ sont présentés (à gauche) et un zoom sur la ligne de largeur $2b = 20 \mu\text{m}$ (à droite).

ou par :

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial T} = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} - \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}, \quad (3.40)$$

ou R_0 et ρ_0 , sont respectivement la résistance et la résistivité à la température initiale T_0 . Les deux définitions sont équivalentes en négligeant la dilatation thermique (inférieure de deux ordres de grandeur). Le TCR est principalement lié aux propriétés intrinsèques du transducteur. Pour les transducteurs métalliques tels que l'or et le platine, ils ont un coefficient de température positif $\approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, où la résistance varie linéairement avec la température et se sature généralement autour de 30 Kelvin, de sorte que les métaux ne peuvent pas être utilisés à basse température.

Dans les travaux de cette thèse, comme mentionné avant, des lignes métalliques en Pt seront utilisées pour la caractérisation de l'ensemble des échantillons, à l'exception d'une partie sur la validation de notre banc de mesure 3ω , où des substrats en verre avec des lignes métalliques en or seront utilisées.

Le coefficient de température de la résistance de l'élément chauffant en métal a été obtenu par régression linéaire à partir de la réponse à la température mesurée. Pour le platine, un exemple est présenté à la figure 3.17.

La précision du coefficient de température α est très importante pour la sensibilité de la détermination de la conductivité thermique, comme décrit dans l'équation 3.28. Le tableau 3.1 présente les valeurs de TCR mesurées pour deux lignes métalliques avec des matériaux différents en or et platine. Ces lignes seront utilisées pour les différents échantillons à caractériser dans la suite de ce chapitre. Pour chaque matériau, deux largeurs différentes sont utilisées. Deux mesures différentes sont faites pour les lignes de largeur $5 \mu\text{m}$ afin de vérifier la répétabilité des mesures. Après les mesures, on trouve une incertitude relative d'environ 5%. Il n'y a pas non plus de différence notable entre le

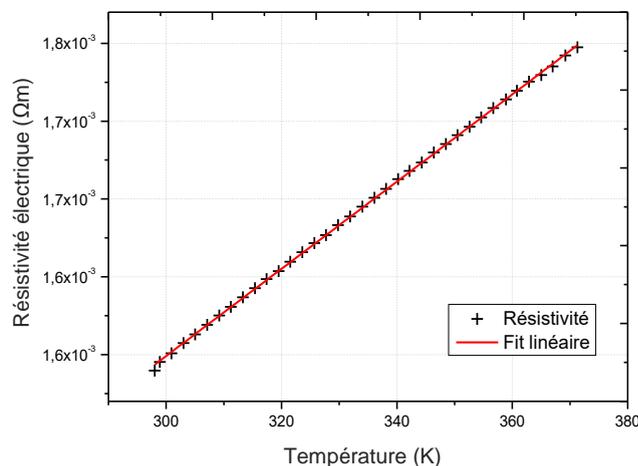


FIGURE 3.17 – Courbe expérimentale de la variation de la résistivité électrique en fonction de la température d'une ligne métallique en platine (5 μm de largeur, épaisseur 100 nm). La résistivité du capteur est étalonnée à l'aide d'une technique standard à quatre pointes comprise entre 298 K et 373 K. Le TCR est calculé à partir de la pente de la courbe.

TCR des lignes de largeurs différents.

Il est important de noter que les valeurs de TCR trouvées dans la littérature sont $\alpha = 3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour l'or et $\alpha = 3,927 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour le platine [271]. En prenant la moyenne des mesures expérimentales, les valeurs de TCR sont plus faibles que les valeurs de la littérature avec 65% pour l'or et 55% pour le platine. La résistivité est différente entre les matériaux massifs et les films minces d'où l'importance de mesurer le TCR pour nos échantillons.

– BANC DE MESURE 3ω

Un banc de mesure 3ω a été développé au sein de notre laboratoire pour mesurer la conductivité thermique en utilisant la méthode 3ω . Ce banc est constitué principalement d'un système de quatre pointes rétractables qui peuvent être positionnées sur les électrodes de contact de la ligne métallique, une source de courant et un amplificateur à détection synchrone (en anglais Lock-in amplifier). La source de courant permet de faire passer un courant électrique allant jusqu'à 100 mA dans la ligne métallique. L'amplificateur à détection synchrone permet de mesurer l'amplitude du signal. En effet, le détecteur synchrone donne la possibilité de mesurer les composantes des différents harmoniques d'un signal par rapport à un signal de référence, et ce de manière synchrone. Cela revient, dans le cas de la méthode 3ω , à utiliser un signal de référence de la même pulsation ω et en phase avec le courant injecté dans l'échantillon et à mesurer les composantes en phase et en quadrature de phase sur la troisième harmonique.

En général, ces composantes 3ω sont considérées comme étant mille fois plus faibles que la tension ω . La nécessité d'utiliser un montage électrique appelé "suppression du mode commun", s'est imposée pour supprimer la tension fondamentale [283]. Dans cette

Échantillon	Au (90 nm)		Pt (100 nm)	
2b (μm)	5	20	5	50
TCR ± 5% (× 10 ⁻³ K ⁻¹)	1,178	1,175	1,755	1,75

TABLE 3.1 – Résultats des mesures de TCR pour des lignes métalliques en or et en platine pour deux largeurs $2b = 5$ et $20 \mu\text{m}$. L'erreur expérimentale (calculée après deux mesures identiques) indique un niveau de confiance de 95%.

étude on utilise un montage dit à pont de Wheatstone. Le montage électrique utilisé pour la suppression de la tension fondamentale est présenté dans la figure 3.18.

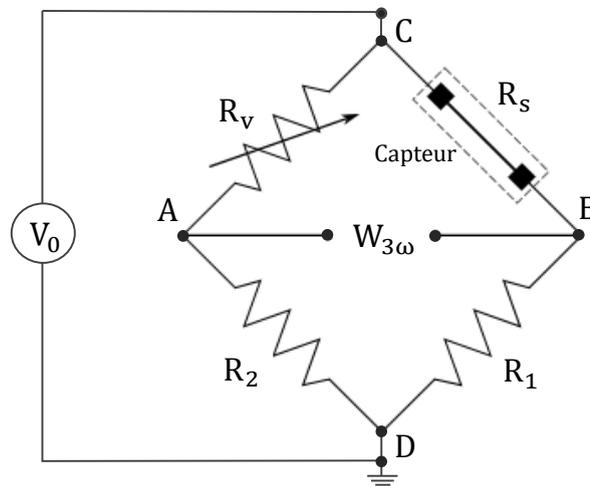


FIGURE 3.18 – Motif du masque réalisé, masque de 4 pouces.

Le pont Wheatstone est un circuit électrique composé de quatre résistances. R_1 et R_2 sont choisies de convenance. La résistance de la ligne métallique, R_s , est placée dans l'un des bras du pont de Wheatstone et la résistance variable, R_v , est utilisée pour ajuster le pont de Wheatstone à l'équilibre. En outre, avec le pont de Wheatstone, il est possible de contrôler la quantité de courant qui passe dans chaque bras du pont. En sélectionnant la résistance R_1 comme étant 100 fois plus petite que R_2 , il est possible de diriger la quasi-totalité du courant à travers la résistance de l'échantillon R_s , générant ainsi un signal de tension 3ω relativement grand sur le capteur, en minimisant toute génération de troisième harmonique parasite dans les autres résistances. Pour calculer finalement l'amplitude thermique ΔT à partir de la mesure de la tension $V_{3\omega}$, on doit ajouter un coefficient de correction dû à la présence du pont de Wheatstone [284] :

$$W_{3\omega} = \frac{R_1}{R_s + R_2} V_{3\omega} \quad (3.41)$$

Matériau	Capacité thermique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)	Densité (kg.m^{-3})	Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Verre (BF33)	750	2230	$6,82 \times 10^{-7}$
Silice (SiO_2)	730	2200	$8,4 \times 10^{-7}$
Silicium (Si)	710	2330	9×10^{-5}

TABLE 3.2 – Les valeurs de la capacité thermique, de la densité et de la diffusion thermique de l'ensemble des matériaux utilisés [285, 286] .

3.3.3/ VALIDATION DE LA MÉTHODE SUR DES ÉCHANTILLONS DE TEST

Afin de vérifier les performances de notre banc de mesure, des matériaux dont la conductivité thermique est bien caractérisée, sont utilisés. Tout d'abord, un simple échantillon de verre est utilisé ici pour mesurer sa conductivité thermique. Le verre est un bon isolant électrique et sa conductivité thermique est bien caractérisée dans la littérature. Ensuite, pour valider le modèle film mince sur substrat dans la méthode 3ω , des mesures sont effectuées sur des échantillons tests de substrat de silicium contenant par dessus une couche mince de silice (SiO_2). Les propriétés thermiques de l'ensemble des matériaux utilisés au cours de ces mesures sont présentées dans le tableau 3.2.

– CAS DU SUBSTRAT SEUL

Les mesures 3ω sur des substrat de verre Borofloat@33 (ou BF33) ont été effectuées en utilisant la configuration du pont de Wheatstone. Le verre BF33 est un verre borosilicate, il est constitué de 81% de SiO_2 , 13% de B_2O_3 , 4% de $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ et 2% de Al_2O_3 [287]. Le verre est un échantillon simple à tester et les valeurs recueillies dans la littérature donnent une conductivité thermique égale à $1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 273 K [285].

L'épaisseur de l'échantillon était d'environ $700 \mu\text{m}$. Des lignes métalliques en or avec différentes largeurs de 20, 10 et $5 \mu\text{m}$ étaient déposées sur cet échantillon. Deux de ces échantillons ont été sélectionnés pour faire les mesures, $2b = 20$ et $5 \mu\text{m}$, pour une longueur $l = 10 \text{ mm}$.

Les limites des régimes linéaires ont été données en fonction de la pénétration thermique $t_s/5 > \delta > 5b$. En calculant la profondeur de pénétration thermique dans le verre, dont la diffusivité thermique est de $6,82 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, les plages fréquentielles de travail trouvées étaient comprises entre 2 et 21 Hz pour $2b = 20 \mu\text{m}$ et entre 2 et 340 Hz pour $2b = 5 \mu\text{m}$. Les mesures sont effectuées sur une plage de fréquences plus large (2 Hz à 800 Hz) et seules les données pertinentes seront utilisées pour la détermination de la conductivité thermique. Pour chaque échantillon, les mesures ont été répétées plusieurs fois de manière à vérifier le caractère répétable de la mesure.

Les signaux $V_{3\omega}$ ont été enregistrés en appliquant deux courants différents 5 et 10 mA.

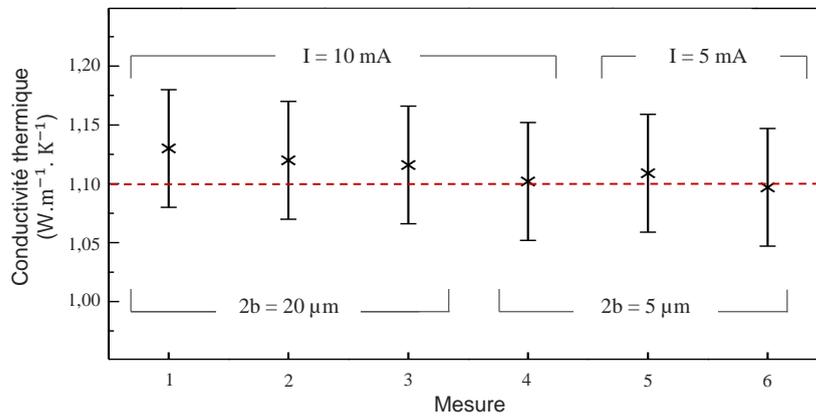


FIGURE 3.19 – Conductivité thermique du substrat en verre mesurée par la méthode 3ω . Les mesures sont faites pour deux largeurs $2b = 20$ et $5 \mu\text{m}$ et différents niveaux de courants. Les pointillés horizontaux indiquent la valeur de la littérature.

Les valeurs de conductivité thermique obtenues sont présentées dans la figure 3.19. Les barres d'erreur représentent l'erreur combinée des mesures 3ω et TCR. L'intervalle de confiance représente l'intervalle sur lequel on est sûr à 95% que la conductivité thermique se situera d'après [285]. Les valeurs de conductivité thermique extraites présentent une faible variation lorsque la largeur de la ligne métallique diminue. La valeur moyenne mesurée de la conductivité thermique du verre BF33 est de $1,11 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit une surestimation de 3% de la valeur acceptée de $1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Un bon accord est trouvé aussi avec des mesures 3ω , réalisées par Hartung *et al.* [288]. L'échantillon était un verre de borosilicate de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur et la conductivité thermique trouvée était autour de $1,14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à une température ambiante [288].

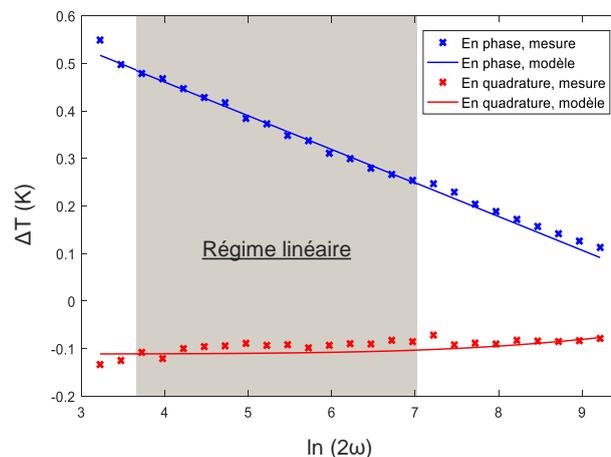


FIGURE 3.20 – Courbe expérimentale et de simulation de la mesure 3ω sur un échantillon de verre de référence avec $2b = 5 \mu\text{m}$ et $I = 5 \text{ mA}$. Variations de température en phase et en quadrature de phase pour une gamme de fréquences allant de 2 à 800 Hz. Cette courbe correspond à la mesure 5 sur la figure 3.19

La figure 3.20 présente un exemple de mesure pour une ligne métallique $2b = 5 \mu\text{m}$ et

un courant $I = 5 \text{ mA}$, qui correspond à la mesure numéro 5 de la figure 3.19. La figure compare les résultats expérimentaux aux résultats de simulation, en utilisant le modèle de Cahill (équation 3.25). On peut remarquer que sur la majeure partie de la plage de fréquences le modèle décrit bien les mesures expérimentales. Seulement à des faibles fréquences, on peut remarquer des perturbations de mesures. On peut attribuer l'écart au fait que la profondeur de pénétration thermique est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du substrat.

– CAS DE FILM MINCE

Afin de valider le modèle du film mince sur substrat avec notre banc de mesure 3ω , des mesures ont été effectuées sur un film de test. L'échantillon utilisé pour cette partie est composé d'un substrat de silicium orienté (100), d'épaisseur $t_s = 500 \mu\text{m}$ recouvert d'une couche diélectrique de dioxyde de silicium SiO_2 , de conductivité thermique k_f . La conductivité thermique des couches minces de SiO_2 étant bien connues en littérature [263], elles peuvent être utilisées comme des films de référence afin de vérifier les résultats expérimentaux obtenus avec notre banc de mesure 3ω .

La couche de silice est formée à la surface du silicium par oxydation humide dans un four à haute température parcouru par un courant gazeux oxydant. L'épaisseur du film est un élément clef pour la mesure 3ω . Afin de contrôler l'homogénéité de cette épaisseur, l'ellipsométrie est utilisée. L'épaisseur fut mesurée sur différents points du Wafer comme le montre la figure 3.21. L'épaisseur moyenne de la couche SiO_2 développée était $t_f = 1040 \pm 10 \text{ nm}$.

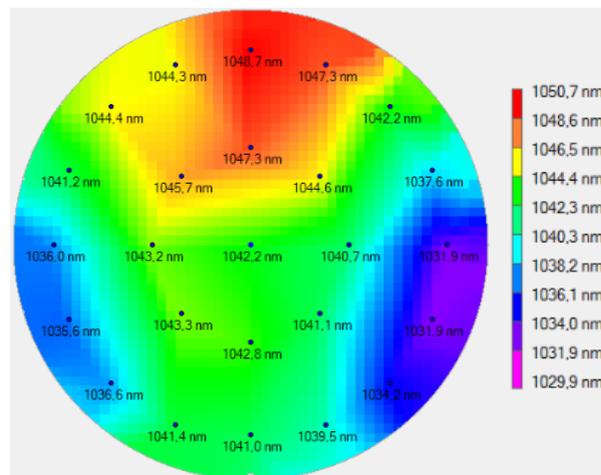


FIGURE 3.21 – Mesure de l'épaisseur de la couche de SiO_2 , réalisée par oxydation thermique, par la méthode d'ellipsométrie.

Dans cette étude, des lignes métalliques en platine avec différentes dimensions étaient déposées à la surface du wafer par photolithographie en utilisant le masque présenté dans la figure 3.14. La fabrication a été réalisée en salle blanche suivant les étapes de fabrication (b), (c) et (d) mentionnées dans la figure 3.15. La largeur des lignes métalliques $2b$ a été mesurée grâce à des images obtenues par microscope optique, pour différents

Mesure	l (mm)	$2b$ (μm)	R (Ω)	k_s ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	k_f ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	10	20	1445	149.698	1,406
2	8	20	970	154.327	1,389
3	3	20	390	150.790	1,402
4	3	5	1320	148,107	1,392
5	2	10	534	149,496	1,396
6	1	10	225	147,403	1,387

TABLE 3.3 – Les propriétés des lignes métalliques des échantillons en film mince de silice (SiO_2), utilisées pour des mesures 3ω .

échantillons. Le masque présente de nombreux dispositifs, mais expérimentalement, les mesures ne sont effectuées que sur certains d'entre eux. Les tailles caractéristiques des dispositifs utilisés et leurs résistances sont présentées dans le tableau 3.3.

La détermination de la zone de linéarité nécessite la connaissance de la diffusivité thermique du matériau testé. Cette grandeur est calculée en utilisant les valeurs des propriétés thermiques trouvées dans la littérature, présentées dans le tableau 3.2. La valeur de la fréquence minimale dépend de l'épaisseur de l'échantillon alors que la valeur de la fréquence maximale dépend quant à elle de la largeur de la ligne métallique. Par la suite, les mesures sont effectuées dans la plage de fréquences du régime linéaire calculée et à température ambiante. Comme cela a été décrit précédemment, la première étape qui mène à la détermination de la conductivité thermique est la mesure de la résistance de la ligne métallique à température ambiante (R). Ensuite les amplitudes et les déphasages de la tension $V_{3\omega}$ sont mesurés pour un grand nombre de fréquences incluses dans la zone linéaire. Afin de calculer la conductivité thermique du film SiO_2 , les oscillations de la température ΔT_s sont calculées selon la méthode de Cahill en utilisant Matlab pour chacune des lignes métalliques.

Les variations de température sont tracées en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(2\omega)$. A titre d'exemple, les résultats expérimentaux relevés pour la partie réelle de ΔT pour les mesures 2 et 6 sont présentés sur la figure 3.22. Les oscillations de température expérimentales sont présentées en croix bleu ($\Delta T_{f+s} = \Delta T_s + \Delta T_f$). Elles se déduisent des tensions du troisième harmonique mesurées à l'aide de l'équation 3.28.

On peut remarquer que la présence du film de SiO_2 sur le substrat de silicium produit une augmentation ΔT_f indépendante de la fréquence à laquelle est injecté le courant. Par conséquent, le ΔT_f peut être calculé comme suit :

$$\Delta T_f = \Delta T_{f+s} - \Delta T_s \quad (3.42)$$

La conductivité thermique de la couche de SiO_2 peut alors être déduite de l'équation 3.34. Pour que cette approche soit valide, il est nécessaire, comme on l'a précisé

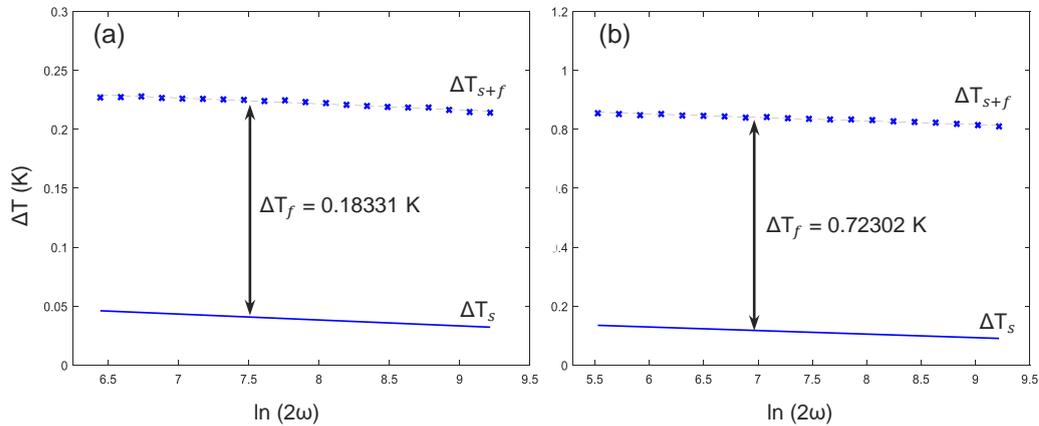


FIGURE 3.22 – Courbes expérimentales de la mesure 3ω sur un film mince de SiO_2 en fonction de la fréquence où ΔT_f est la chute de température à travers l'épaisseur du film diélectrique. (a) mesure 2 et (b) mesure 6.

précédemment, que le gradient thermique dans la couche mince soit unidirectionnel. Pour cela il faut que la conductivité thermique du substrat soit très supérieure à celle de la couche mince, et que l'épaisseur du film mince (t_f) soit très petite comparée à la largeur de la ligne métallique ($2b$). Les deux hypothèses sont valides théoriquement dans notre cas.

Les valeurs de conductivité thermique obtenues pour les différentes lignes métalliques testées sont résumées dans le tableau 3.3. On constate d'une part que les différentes géométries envisagées donnent des résultats très similaires. D'autre part, il est à noter que la reproductibilité sur la mesure de conductivité thermique sur l'ensemble des échantillons et ce quelle que soit la taille utilisée est bien vérifiée.

Pour traiter l'analyse de la variation de la "pente" en fonction de la puissance, les courbes expérimentales de $\Delta T/P$ en fonction de $\ln(2\omega)$ mesurées à différents courants de la mesure 6 ($2b = 10 \mu\text{m}$ et $l = 1 \text{ mm}$) sont utilisées. Comme le montre la figure 3.23, les valeurs des pentes maximales et minimales des interpolations linéaires des courbes $\Delta T/P$ permettent de calculer la variation de la pente :

$$\frac{\Delta \langle \text{pente} \rangle}{\langle \text{pente} \rangle_{\text{moy}}} \approx 5\%. \quad (3.43)$$

La variation de la pente reste inférieure à 5%, qui est la même valeur attribuée à l'erreur de coefficient de température de la résistance TCR.

La valeur moyenne de la conductivité thermique mesurée de SiO_2 est égale à $k_{\text{moy}} = 1,395 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle trouvée dans la littérature pour le SiO_2 obtenu par croissance thermique, mesuré par la méthode 3ω : $1,44 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [289]. La valeur de conductivité thermique mesurée de la couche de SiO_2 était inférieure de 2,4% à 3,7% qui est dans la marge d'erreur de nos mesures.

Il est important de noter que des études antérieures ont révélé que les conductivités

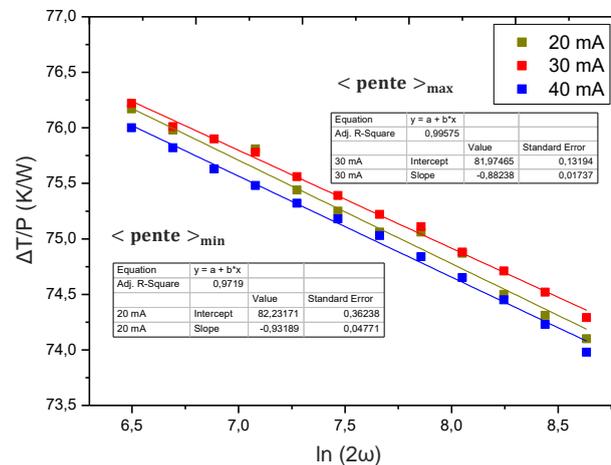


FIGURE 3.23 – Courbes expérimentales de $\Delta T/P$ en fonction de $\ln(2\omega)$ mesurées à différents courants de la mesure 6 ($2b = 10 \mu\text{m}$ et $l = 1 \text{ mm}$). Les valeurs maximales et minimales de la pente des courbes $\Delta T/P$ sont identifiées pour analyser la variation de la pente dans les mesures 3ω .

thermiques des films de SiO_2 dépendent fortement de leur épaisseur [289, 263, 290]. Ces variations proviennent des résistances d'interface qui doivent être prises en compte dans les calculs. Par la suite l'utilisation d'un échantillon de référence (SiO_2) est importante pour l'ensemble de nos mesures 3ω .

Dans cette partie, la conductivité thermique d'un substrat de verre et d'un film mince de SiO_2 déposé sur un substrat de Si, a été mesurée avec succès à l'aide de la méthode 3ω . Après cette validation de notre banc de mesure, on passera dans la suite à l'étude de la conductivité thermique des films minces microstructurés par la technique GLAD.

3.4/ APPLICATION DE LA MÉTHODE 3ω POUR LES FILMS GLAD

Dans cette partie, des travaux expérimentaux, des simulations numériques et des analyses théoriques seront menés pour comprendre les effets de la microstructuration des films GLAD de tungstène sur la conductivité thermique. Il faut noter que la conductivité thermique du tungstène massif est élevée $174 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Par contre la conductivité thermique du tungstène GLAD à notre connaissance, est inconnue. On s'intéresse à étudier les propriétés thermique de ces films dans les différentes directions du plan à l'aide de la méthode 3ω .

3.4.1/ MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

Des films minces de tungstène ont été déposés par pulvérisation cathodique en utilisant la technique GLAD sur des substrats de silicium (100). Dans cette étude, quatre échantillons seront considérés : le premier est déposé avec une angle d'incidence $\alpha = 0^\circ$, alors que les trois autres avec $\alpha = 80^\circ$ d'épaisseur et porosité différentes.

L'épaisseur de la couche mince de tungstène de chaque échantillon a été mesurée à l'aide d'un profilomètre de surface. Les valeurs rapportées sur l'épaisseur du film ont été obtenues en faisant la moyenne sur au moins cinq mesures. On a aussi profité des "échos acoustiques" de la réponse en thermoréfectance en utilisant la méthode pompe-sonde (chapitre 2) pour vérifier les épaisseurs de ces films.

Une couche mince isolante supplémentaire de SiO_2 est déposée sur l'ensemble des échantillons sous les mêmes conditions, afin d'isoler électriquement les films GLAD de la ligne métallique.

En adaptant le temps de dépôt de manière à ajuster l'épaisseur de la couche mince, il a été décidé de viser une épaisseur de 200 nm de silice afin de créer une couche non poreuse sur laquelle on fabrique les lignes métalliques. Il est probable qu'une partie de la silice rentre dans les pores lors du dépôt et perturbe l'isolation des films GLAD. Ces échantillons alors étaient notre premier test. Il a été choisi aussi de déposer une couche de silice directement sur un substrat de silicium, afin de pouvoir mesurer la conductivité thermique de la couche de silice seule.

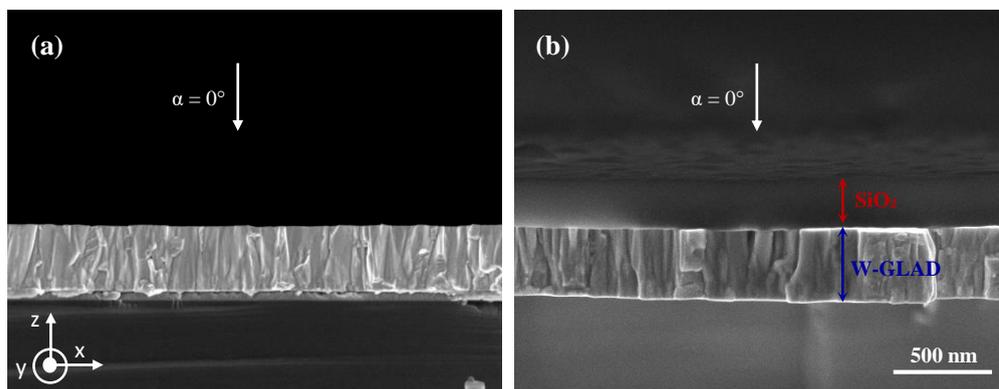


FIGURE 3.24 – Observations MEB d'un plan de coupe film GLAD de tungstène déposé à un angle $\alpha = 0^\circ$ avant (a) et après (b) le dépôt de la couche isolante de SiO_2 (250 nm). Les flèches blanches indiquent la direction du flux incident de particules. Les flèches rouge et bleu indiquent respectivement les épaisseurs de la couche SiO_2 et du film W-GLAD.

Les figures 3.24 et 3.25 présentent des images MEB prises avant et après le dépôt de la couche isolante. Les plans de coupe permettent de déterminer réellement les épaisseurs de chaque couche. Le film conventionnel GLAD 0° , dans la figure 3.24, présente une belle uniformité et on peut distinguer la couche de silice au dessus du film. Pour les échantillons GLAD 80° (figure 3.25), la morphologie de la surface est fortement influencée par l'épaisseur, la structuration devient plus prononcée à mesure que l'épaisseur augmente. Comme il était montré dans le chapitre 2, une augmentation des épaisseurs des films de tungstène GLAD provoquent un changement de la morphologie structurale et par la suite une porosité plus importante. L'état de surface de la couche d'oxyde reflète l'état de surface initial de la couche GLAD. On peut remarquer que l'état de surface des deux premiers échantillons (200 et 500 nm) est bien, alors que celui du troisième échantillon (800 nm) l'est moins. Une bonne partie de la couche de SiO_2 est passée à travers les pores entre les micro-structures de tungstène comme le montre la vue en coupe de la

figure 3.25 (800 nm).

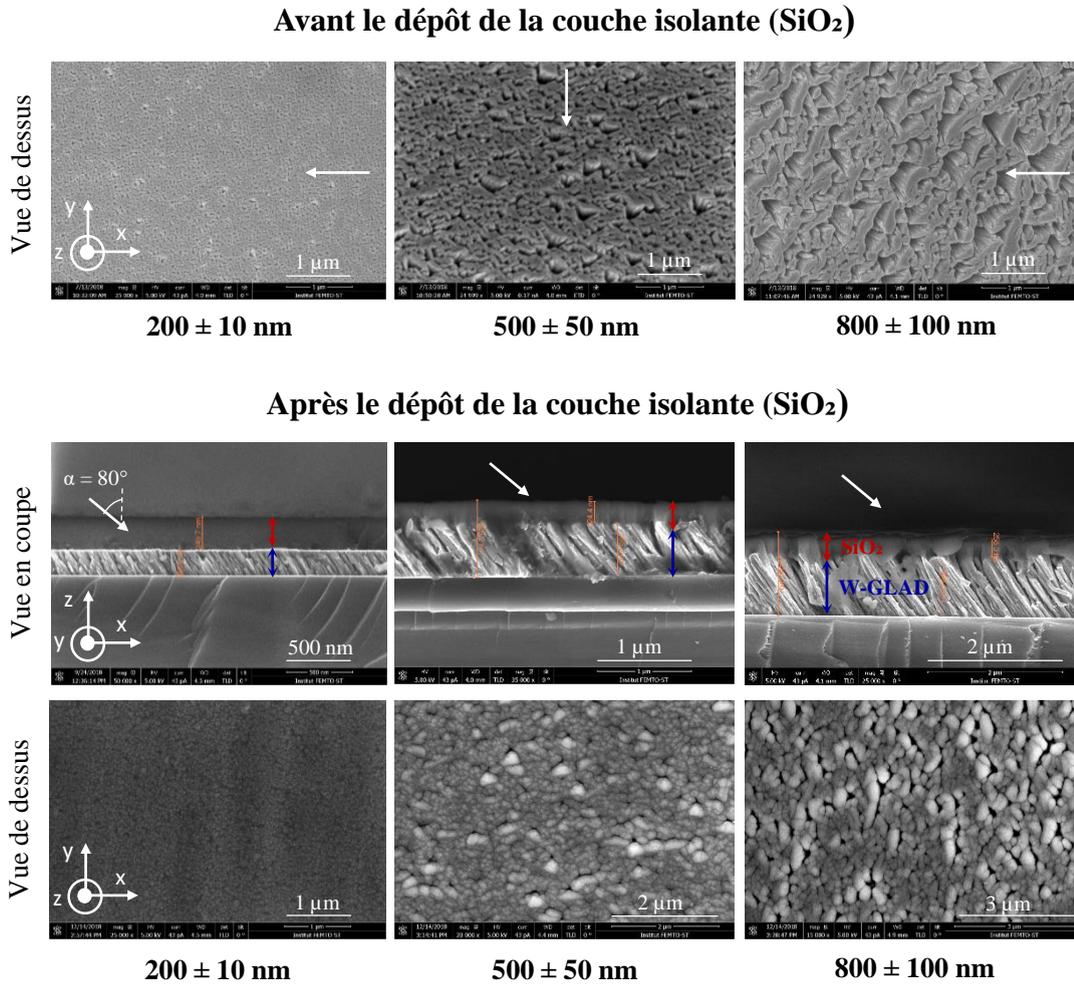


FIGURE 3.25 – Observations MEB d’un plan de coupe et de la surface de chacun des films GLAD de tungstène déposés à une angle $\alpha = 80^\circ$ avec des épaisseurs différentes avant (vue de surface) et après (vue en surface et en coupe) le dépôt de la couche isolante de SiO₂ (250 nm). Les flèches blanches indiquent la direction du flux incident de particules. Les flèches rouge et bleu indiquent respectivement les épaisseurs de la couche SiO₂ et du film W GLAD.

L’observation sur la tranche permet de mesurer l’épaisseur des dépôts des couches de W et SiO₂. Une hétérogénéité d’épaisseur est obtenue en utilisant la technique GLAD. Afin d’avoir une mesure d’épaisseur précise, la moyenne de plusieurs mesures effectuées sur le centre de l’échantillon, est prise. Il est important de noter que les observations de la tranche nécessitent de cliver l’échantillon au préalable afin d’avoir des mesures dans le centre. Dans ce cas l’échantillon sera coupé en deux morceaux. Ainsi, l’ensemble des observations sur la tranche est effectué après la fin de toutes les mesures 3ω .

Toutefois, pour les quatre échantillons, on a réussi à fabriquer des lignes métalliques en platine sur la couche d’oxyde. Au cours de cette étude, la méthode 3ω différentielle sera utilisée pour étudier indépendamment la conductivité thermique de la couche de

référence SiO_2 .

– CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU FILM DE RÉFÉRENCE SiO_2

La première étape de la caractérisation est la mesure de la conductivité thermique de la couche diélectrique de SiO_2 , déposée par ICPECVD. La technique différentielle utilisant un échantillon de référence est une extension supplémentaire de la méthode 3ω . Elle est particulièrement utile pour analyser des systèmes complexes composés de plusieurs films (impliquant une couche diélectrique), car elle permet de déterminer la conductivité thermique du film spécifique dans la structure multicouche [247, 278, 279].

En appliquant cette approche, la conductivité thermique est obtenue en mesurant deux structures similaires, l'une avec le film GLAD, l'autre sans le film étudié, servant d'échantillon de référence. Ainsi, la différence d'élévation de température moyenne a été obtenue en retirant le signal de l'échantillon de référence de celui de l'échantillon avec la couche GLAD déposée, afin d'isoler les propriétés thermiques du film. La contribution de l'oxyde a donc été soustraite de l'élévation totale de la température, obtenue à des puissances comparables par des lignes métalliques similaires déposées sur le film GLAD et une structure de référence Si / SiO_2 sans le film étudié.

La conductivité thermique du substrat de Si calculée par l'équation 3.26 est égale à $156 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit 6% de plus que celle dans la littérature pour du silicium pur ($\approx 147\text{-}148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [263, 13]. Expérimentalement, Borca-Tasciuc *et al.* ont constaté que la conductivité thermique du substrat déterminée à partir de la méthode de la pente peut dépendre de la largeur de la ligne métallique et de l'épaisseur du film (pour le substrat de silicium, la variation de la conductivité thermique du substrat déterminée en utilisant différentes largeurs de ligne métallique peut atteindre 20%) [264]. Selon les auteurs, ces erreurs proviennent des résistances thermiques et des capacités thermiques de la piste et du film. La valeur moyenne de la conductivité thermique mesurée pour 250 nm de silice est d'environ $1,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est conforme aux valeurs trouvées dans la littérature [263]. La valeur expérimentale est inférieure de 7% à celle obtenue précédemment en croissance thermique, ce qui est normal de par la plus faible densité du film par PECVD. Yamane *et al.* ont trouvé $k = 1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour du PECVD [289].

– CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE FILM W GLAD 0°

Après cette analyse de l'échantillon de référence, la discussion se concentre maintenant sur la mesure de la conductivité thermique du film mince W GLAD conventionnel déposé avec un angle $\alpha = 0^\circ$ sur un substrat de Si (figure 3.24). La figure 3.26 montre la courbe ΔT en fonction de la fréquence obtenue lors de la mesure 3ω pour une ligne métallique de $10 \mu\text{m}$ de large. En retirant le signal de l'échantillon de référence, on a obtenu un ΔT_f égal à $0,3541 \text{ K}$ et par la suite la conductivité thermique du film GLAD est déduite grâce à l'équation 3.34. Les valeurs obtenues pour les deux lignes utilisées, sont données dans le tableau 3.4.

En prenant la moyenne de ces mesures, la conductivité thermique trouvée est $k_f = 72,8$

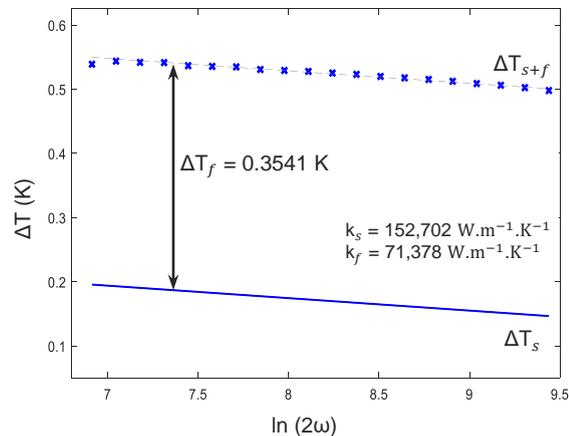


FIGURE 3.26 – Courbe expérimentale de la mesure 3ω pour un film mince de tungstène déposé par la technique GLAD ($\alpha = 0^\circ$) en fonction de la fréquence, sur une ligne métallique de $10\ \mu\text{m}$ de large et $3\ \text{mm}$ de longueur.

$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, on y rajoute une incertitude relative de 10%. Cette incertitude sur k_f provient de l'ensemble des incertitudes sur la largeur de la ligne métallique, l'épaisseur du film et le coefficient de température de la résistance.

On remarque que la conductivité thermique de ce film de tungstène GLAD 0° est 58% plus faible que la valeur du tungstène massif. Cependant, les conductivités thermiques des films minces sont sensiblement différentes de celles de leurs homologues en massif [178, 291, 292, 293, 294]. Cette différence est liée principalement au fait que la structure des films minces est différente de celle des films épais et du matériau massif. Dans les métaux purs, l'énergie thermique est majoritairement transportée par les électrons. La théorie cinétique des gaz appliquée au gaz d'électrons donne une expression de la conductivité thermique [295] :

$$k_{el} = \frac{1}{3} C_{p,el} v_F l_{el} \quad (3.44)$$

où $C_{p,el}$ étant la capacité calorifique des électrons, v_F leur vitesse au niveau de Fermi et l_{el} leur libre parcours moyen élastique. Ce libre parcours moyen, dans les structures nanométriques, va dépendre des dimensions de l'échantillon et va donc influencer sur la conductivité thermique. La diminution des valeurs de conductivité thermique par rapport à celle du matériau massif peut être attribuée généralement à deux raisons principales. Tout d'abord, par rapport aux matériaux en massif, de nombreux films minces préparés à l'aide de technologies de dépôt contiennent de nombreuses impuretés, dislocations, lacunes et joints de grains, qui tendent tous à réduire la conductivité thermique des films [296, 297]. Deuxièmement, même si un film comportant moins de défauts peut être préparé, il est toujours prévu que sa conductivité thermique soit réduite en raison de la réduction du libre parcours moyen des électrons, qui est corrélée à la structure des films. Ces deux effets affectent différemment le transport de chaleur dans le plan et hors plan, de sorte que les conductivités thermiques des couches minces sont généralement anisotropes dans ces deux directions, même si leurs équivalents en massif ont des propriétés

Échantillon	Épaisseur (nm)	$2b$ (μm)	k_s ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	k_f ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
GLAD 0°	350 ± 10	5	158,826	74,238
		10	152,702	71,378
GLAD 80°	190 ± 10	20	151,701	0,850
	550 ± 50	10	153,342	4,003
	800 ± 100	20	158,017	6,270

TABLE 3.4 – Détail des échantillons de tungstène GLAD déposé avec $\alpha = 0^\circ$ et 80° utilisés pour les mesures de conductivité thermique, avec les résultats des mesures 3ω .

isotropes.

Des caractérisations électriques ont été réalisées et ont montré une différence au niveau de la résistivité électrique entre le tungstène massif et en film (GLAD 0°). La résistivité électrique obtenue était respectivement, entre les deux de $5,32 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ et de $1,42 \times 10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$ à 303 K. D'après la loi de Wiedemann-Franz [298, 299], qui relie la conductivité électrique σ et la conductivité thermique k des métaux :

$$L = \frac{k}{\sigma T}, \quad (3.45)$$

où L est la constante de Lorentz ($2,44 \times 10^{-8} \text{W}\cdot\text{K}^{-2}$) et T la température. D'après cette loi, on peut s'attendre à un rapport de 2,6 entre le massif et le film GLAD du tungstène. Ce qui donnerait une conductivité thermique d'environ $67 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le film de tungstène (GLAD 0°). Cette estimation est du même ordre de grandeur que la conductivité thermique extraite de la mesure 3ω qui est $k = 72,8 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

– CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE FILM W-GLAD 80°

Des études complémentaires plus fines seront nécessaires pour mieux appréhender la relation entre la structure des films et la conductivité thermique. Dans cette partie, la méthode 3ω est utilisée pour mesurer la conductivité thermique des films microstructurés et pour étudier par la suite la dépendance en épaisseur des conductivités thermiques de ces films.

Les mesures ont été réalisées sur les trois échantillons W-GLAD déposés à 80° , d'épaisseur $t_f = 190, 550$ et 800nm et donc de porosité différente (figure 3.25, § 2.5.2). Les parties réelles des amplitudes des oscillations de température ΔT mesurées dans les lignes métalliques en fonction de la fréquence pour les trois films sont illustrées dans la figure 3.27. Les lignes en pointillé représentent les interpolations linéaires analytiques effectués sur les données expérimentales. Les amplitudes des oscillations de température, associées aux substrat de Si et le film de SiO_2 , sont présentées par un trait plein. On peut remarquer que la diffusion de l'oscillation thermique dans les films GLAD de différentes

épaisseurs, produit une élévation de température ΔT_f indépendante de la fréquence au travers des lignes métalliques. Cette élévation de température augmente progressivement avec l'épaisseur du film. L'incrément progressif de ces décalages indique que la résistance thermique des films augmente avec l'épaisseur.

Pour obtenir les valeurs de la conductivité thermique de ces films GLAD, il convient d'isoler leurs propriétés thermiques. Ceci a été réalisé en soustrayant le signal de l'échantillon de référence SiO_2 / Si de celui de l'échantillon multicouche $\text{SiO}_2 / \text{W GLAD } 80^\circ / \text{Si}$, en utilisant l'équation 3.36.

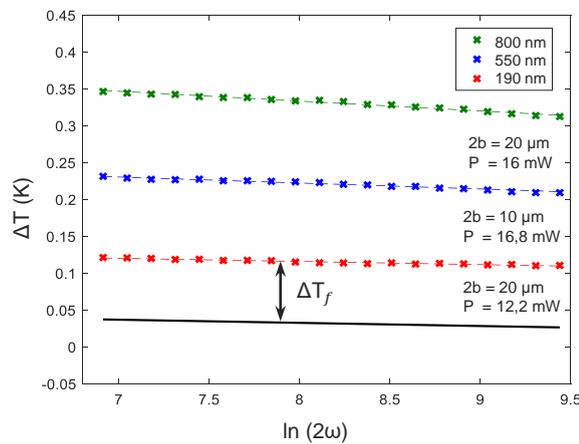


FIGURE 3.27 – Courbe expérimentale de la mesure 3ω pour un substrat en Si et les films microstructurés de tungstène déposés par la technique GLAD ($\alpha = 80^\circ$), avec des épaisseurs t_f de 190, 550 et 800 nm. Les lignes en pointillés représentent les amplitudes des oscillations de température des structures films GLAD sur substrat. Le trait plein représente l'amplitude de température correspondante du substrat avec le film de SiO_2

Une valeur comprise entre 152 et $158 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a été mesurée pour le substrat, supérieure à la valeur théorique de la conductivité thermique du Si pur $148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les données de conductivité thermique des couches de tungstène GLAD mesurées, sont résumées dans le tableau 3.4. La conductivité thermique obtenue en fonction des différentes épaisseurs du film est comprise entre $0,85$ et $6,27 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs expérimentales sont considérablement inférieures à celles du film de tungstène déposé suivant le procédé de dépôt classique ($\alpha = 0^\circ$) correspondant, $k_f = 72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs de la conductivité thermique des films du tungstène microstructurés sont réduites de 91% à 98%. En outre, les valeurs de conductivité thermique de ces films augmentent avec l'épaisseur du film.

Il convient de noter que la conductivité thermique des films GLAD est en corrélation qualitative avec les données de la morphologie observée par le MEB (figures 3.24 et 3.25), c'est-à-dire que les films plus homogènes avec des structurations moins importantes présentent de meilleures propriétés thermiques [300]. À ce stade, on peut noter l'intérêt des travaux portés sur des films de nitrure d'aluminium (AlN) [269, 300], où la réduction des valeurs de conductivité thermique par rapport aux valeurs globales est attribuée à la microstructuration des films (taille des grains) en raison du libre parcours moyen des phonons [301, 302].

A température ambiante, les métaux purs tendent à avoir des valeurs de conductivité thermique largement plus élevées que pour les solides diélectriques tel que le SiO_2 [291, 303]. Ce qui veut dire, dans ces conditions que les électrons doivent porter l'essentiel du flux de chaleur. Dans les métaux purs, la contribution des électrons est dominante à toutes températures. Dans le cas des métaux impurs ou les alliages désordonnés, la contribution des phonons peut être comparable à celle des électrons [297]. Ce qui revient à dire que dans le cas des films GLAD microstructurés, c'est la contribution des électrons et des phonons qui intervient dans la diffusion thermique.

On peut expliquer cette diminution aussi par l'oxydation du film de tungstène lors du dépôt de la couche de silice. En effet, l'oxydation des métaux, se traduit soit par une oxydation de la surface puis la diffusion dans le volume et par la suite des changements en profondeur des propriétés. Soit l'oxydation de la couche de quelques nanomètres d'épaisseur sans diffusion et permet ainsi au métal présent sous la couche de garder ses propriétés. Probablement pour nos échantillons l'oxydation est diffusée en profondeur du film.

Le comportement des propriétés électriques des films GLAD de W est affecté aussi par la morphologie, la résistivité électrique à température ambiante augmente de $5,32 \times 10^{-8} \Omega.m$ (W massif) à $8,11 \times 10^{-6} \Omega.m$ (W GLAD 80° , 400nm) [49]. Cette différence importante est de l'ordre d'un facteur 150. Cette résistivité élevée est liée à la microstructure poreuse produite par la technique GLAD. La conductivité thermique du métal est, comme la conductivité électrique, largement déterminée par les électrons libres. De manière générale, l'augmentation de la résistivité est attribuée à la diffusion des électrons sur les surfaces externes et les joints de grains [208, 58]. Ces caractéristiques du film contribuent à diminuer encore le libre parcours moyen des électrons et donc, à obtenir une résistivité plus élevée. Comme les films GLAD présentent une grande fraction volumique de vide entre les colonnes, ainsi que d'autres imperfections cristallographiques courantes, leur conductivité thermique peut différer de celle de leurs homologues massives de plusieurs ordres de grandeur [263, 296].

3.4.2/ ANISOTROPIE THERMIQUE PAR LA MÉTHODE 3ω

L'un des aspects les plus intéressants de la technique 3ω est sa capacité à déterminer les conductivités thermiques hors plan transversal (cross-plane) et dans le plan (in-plane) de films minces déposés sur un substrat. Aujourd'hui, cette approche est largement utilisée et est considérée comme l'une des méthodes expérimentales les plus efficaces pour la caractérisation d'anisotropie thermique de films minces et de matériaux nanostructurés [14, 15, 304]. Cette partie du manuscrit décrit la technique utilisée permettant d'étudier la conductivité thermique anisotrope des film GLAD structurés sur des substrats de verre à faible conductivité thermique. La technique utilise des lignes métalliques de différentes largeurs, micro-fabriquées au moyen de procédés salle blanche.

3.4.2.1/ PRINCIPE DE MESURE

Plusieurs modèles ont été utilisés pour l'extraction de la conductivité thermique de films anisotropes sur des substrats d'épaisseurs finies [305, 262]. Le modèle le plus complet donné par Borca-Tasciuc *et al.* [264] a dérivé l'expression de l'élévation de température dans le cas général de films en multicouches sur des substrats semi-infinis. Ce modèle (équation 3.37) est basé sur un modèle bidimensionnel de conduction thermique à travers le système et une condition aux limites du flux uniforme entre la ligne métallique et le film supérieur. Deux directions préférentielles sont à différencier, celle parallèle au plan de la couche distinguée par l'indice (\parallel) à laquelle le qualificatif planaire est attribué et celle normale au plan de la couche mince associée à l'indice (\perp) et est qualifiée de perpendiculaire.

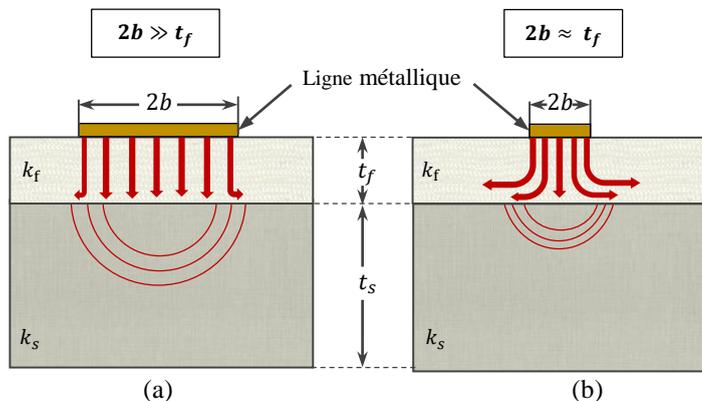


FIGURE 3.28 – Configuration typique des échantillons pour la caractérisation de la conductivité thermique des films minces par (a) une ligne métallique beaucoup plus grande que l'épaisseur du film $2b \gg t_f$ pour les mesures transversales et (b) une ligne métallique étroite $2b \approx t_f$ pour les mesures dans le plan.

Souvent, la conductivité thermique des films minces est anisotrope, comme dans le cas des polymères minces polycristallins à grains colonnaires ou des super-réseaux constitués de couches minces en alternance périodique [306]. La détermination de la conductivité thermique dans différentes directions rencontre différents défis. Pour la direction transversale, les difficultés consistent à créer une chute de température raisonnable sur le film sans créer une élévation importante de la température dans le substrat et à déterminer expérimentalement la chute de température à travers le film. D'autre part, les fuites de chaleur à travers le substrat rendent difficile la détermination du flux de chaleur réel dans le plan du film. Pour surmonter ces difficultés, deux configurations ont été développées pour mesurer la conductivité thermique dans les couches minces, dans différentes directions. Ces configurations sont illustrées schématiquement à la figure 3.28.

Les mesures de la conductivité thermique transverse sont plus courantes que celles dans le plan [278]. Comme les films minces présentent généralement une structure anisotrope et hétérogène, leurs valeurs de conductivité thermique dépendent souvent de la direction. Pour mesurer la conductivité thermique dans la direction transverse des films minces, une

ligne métallique de largeur $2b$ beaucoup plus grande que l'épaisseur du film t_f ($2b \gg t_f$) est utilisée. Elle entraînera un flux de chaleur unidimensionnel dans la direction normale à la surface du film, la «direction transversale», figure 3.28 (a).

Le principal défi pour déterminer la conductivité thermique dans le plan d'un film mince, consiste à estimer le taux du transfert de chaleur le long du film, car la fuite de chaleur vers le substrat peut facilement submerger le flux de chaleur le long du film. Pour résoudre ce problème, plusieurs configurations ont été développées, telles que le dépôt des films sur des substrats à faible conductivité thermique, la fabrication de structures de films autonomes en retirant le substrat et l'utilisation des lignes métalliques micrométriques pour détecter la propagation de la chaleur latérale dans le film (figure 3.28 (b)). Dans la partie suivante, des simulations numériques seront utilisées afin d'estimer le profil de température à la surface de l'échantillon en utilisant des lignes métalliques de différentes largeurs.

3.4.2.2/ ÉTUDE NUMÉRIQUE

La modélisation numérique proposée est basée sur la méthode des éléments finis (FEM) et l'ensemble des simulations sont effectuées à l'aide du logiciel Comsol®. Cette méthode purement numérique nous permet d'estimer le profil de température à la surface de l'échantillon. Le but de ces simulations est d'une part de vérifier la possibilité de détecter une différence entre les deux conductivités $k_{f,x}$ et $k_{f,y}$ dans le plan et d'autre part de trouver la structure optimale pour cette détection.

La modélisation comprend plusieurs étapes reprises brièvement ci-après. Initialement, la géométrie exacte de la structure à étudier est créée. Un maillage est appliqué sur la structure. Ensuite, des conditions physiques telles que les conditions aux limites et les conditions initiales sont requises. Le matériau et ses propriétés physiques (masse volumique, capacité thermique, conductivité thermique . . .) sont également spécifiés. L'objectif de cette partie est donc d'étudier par une méthode numérique, une structure la plus proche possible de celle utilisée lors des mesures. Le transfert de chaleur peut être considéré comme bidimensionnel (2D) dans le plan perpendiculaire à l'axe de la ligne métallique lorsque la longueur est beaucoup plus grande que la longueur de diffusion thermique à travers le substrat. Une isolation thermique est appliquée à la surface de la structure. Toutes les autres frontières sont considérées isothermes. On applique une température initiale de $T_0 = 293,15$ K qui est égale à la température de l'environnement.

La figure 3.29 (a) présente le modèle utilisé pour les simulations. La structure est un rectangle de platine de largeur $2b$ et d'épaisseur 100 nm qui se repose sur un bloc diélectrique de SiO_2 puis un bloc de tungstène, et l'ensemble repose sur un substrat fini de borosilicate. Le substrat de borosilicate est choisi pour sa faible conductivité thermique. Lorsqu'on diminue cette conductivité thermique, on favorise la conduction thermique dans le plan par rapport à hors plan au niveau du film W .

Le nombre d'éléments de maillage est important, en particulier pour la plus petite dimension de l'objet étudié, afin d'éviter les erreurs numériques. La figure 3.29 (b) montre les caractéristiques du maillage tétraédrique pour la géométrie 2D. Le maillage est nettement

plus fin au niveau de la piste de platine et des deux films que le substrat en borosilicate, afin de ne pas alourdir le calcul. Une deuxième solution possible aussi est de couper perpendiculairement au centre de la piste la structure en deux. La simulation numérique est effectuée dans le domaine temporel.

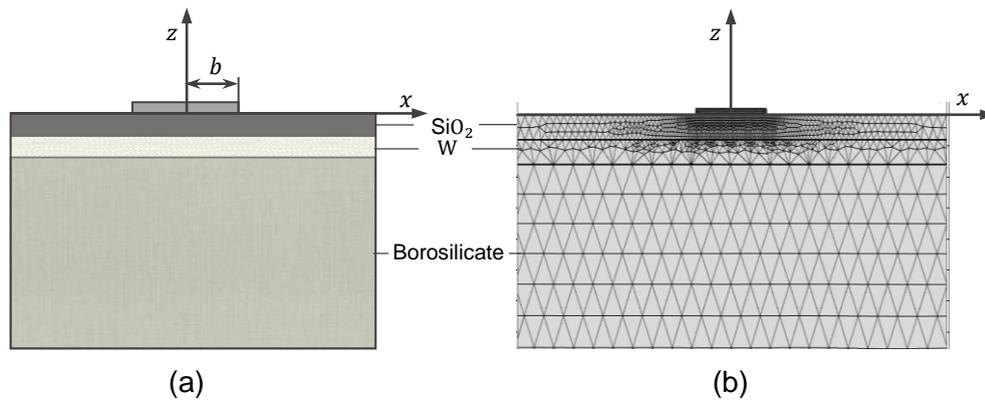


FIGURE 3.29 – Modèle 2D utilisé pour le modèle numérique, (b) Caractéristiques du maillage

La ligne métallique se comporte comme une source de chaleur. Cela correspond à un flux de chaleur thermique (W.m^{-2}) entrant dans le domaine. L'oscillation de température ΔT est calculée en estimant la valeur moyenne de la température dans la ligne métallique à chaque pas temporel de calcul.

La figure 3.30 présente les résultats numériques obtenus pour deux lignes métalliques de largeur 2 et 20 μm . La figure (a) présente l'évolution du champ de température dans le modèle 2D. Les calculs ont été faits pour une puissance $P = 0,01 \text{ W}$, ce qui correspond à l'expérience exposée précédemment pour cette dimension de piste. La couleur jaune correspond à la température lorsque ΔT est maximale, tandis que le rouge pour des ΔT minimums. La chaleur diffuse dans le matériau avec des gradients de températures différents pour les deux structures. Les amplitudes crête à crête des oscillations de températures au niveau des deux lignes métalliques 2 et 20 μm sont respectivement égales à 3,5 et 1,4 $\times 10^{-6} \text{ K}$. On peut constater que la largeur $2b$ conduit à des températures plus importantes.

Deux matériaux avec des propriétés thermiques différentes sont simulés, dont les conductivités thermiques sont $k_{f,x} = 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $k_{f,z} = 15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_{f,x} = 20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $k_{f,z} = 15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'un des matériaux représente un matériau anisotrope avec la piste suivant la direction du plan et l'autre matériau pour la piste suivant l'autre direction. Le choix d'un facteur 2 entre les k_x provient de la valeur d'anisotropie électrique de 2 qui laisse penser à une anisotropie thermique similaire.

Pour l'ensemble des simulations, nous faisons varier la largeur $2b$, l'épaisseur du film et celle de la couche isolante pour une fréquence de 80 Hz. Vers les basses fréquences, ΔT est plus importante, d'après l'équation 3.21, lorsque la fréquence diminue, la profondeur de pénétration thermique augmente. Par la suite, on pourra observer les modifications induites sur le champ de température en fonction de ces paramètres. L'évolution des oscillations de température en fonction des différentes géométries est présentée dans

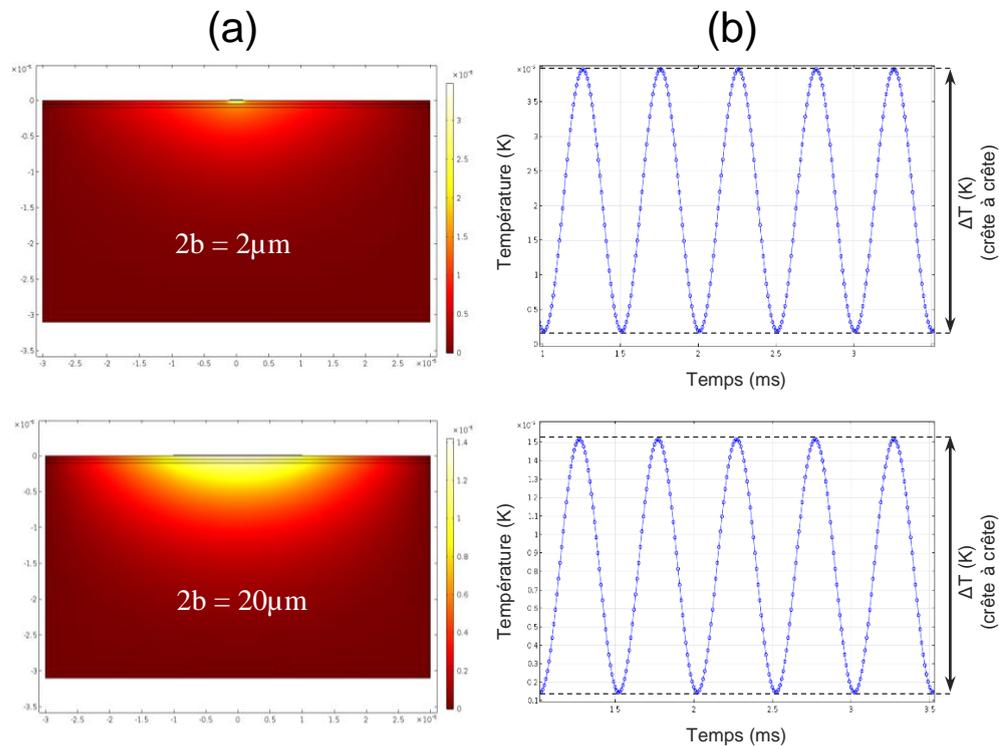


FIGURE 3.30 – Résultats des simulations numériques du modèle présenté dans la figure 3.29, pour deux lignes métalliques de largeur 2 et 20 μm . (b) Évolution temporelle de ΔT à la fréquence 1 kHz.

le tableau 3.5. On peut constater qu'en diminuant l'épaisseur de la couche isolante et en augmentant l'épaisseur de la couche poreuse de tungstène, on favorise relativement la conduction thermique dans le plan. Il faut noter que pour une isolation parfaite des échantillons GLAD microstructurés, l'épaisseur de la couche de silice doit être suffisamment grande, au moins de la même épaisseur que le film, afin de couvrir les pores entre les microstructures de tungstène. C'est pour cela que nous choisissons de travailler sur une épaisseur de 500 nm pour les deux films de W et de SiO_2 .

On peut remarquer aussi l'importance de la largeur de la piste métallique sur l'écart de la variation de température détectée, d'où l'importance de travailler avec des largeurs plus étroites pour la mesure de k_{\parallel} . L'élévation de température est plus sensible à l'anisotropie lorsque la ligne métallique est plus étroite. La résolution latérale minimale qu'on pourra obtenir dans notre salle blanche, après évaporation et lift-off, est de l'ordre de 2 à 3 μm . En utilisant cette largeur, on arrive à détecter une variation relative de 15,5% avec des épaisseurs de 500 nm. Alors qu'en utilisant une largeur plus grande $2b = 3 \mu\text{m}$, la variation détectée est de 14,6%. Cette variation est légèrement plus faible que celle avec une largeur de 2 μm .

A partir des prédictions du modèle numérique FEM, l'utilisation de la méthode 3ω pour obtenir la conductivité thermique et l'anisotropie des films W GLAD semble possible. La structure optimale que nous prenons sera des épaisseurs $t_{W-GLAD} = t_{\text{SiO}_2}$ et avec des lignes métalliques de différentes largeurs de 2 à 4 μm .

$2b$ (μm)	W (nm)	SiO_2 (nm)	$\frac{\delta\Delta T}{\Delta T}$
2	500	250	19 %
2	500	500	15,5 %
3	500	250	16,5 %
3	500	500	14,6 %
4	500	250	15,7 %

TABLE 3.5 – Évolution des oscillations de température simulées en fonction des différentes géométries. $\frac{\delta\Delta T}{\Delta T}$ représente la variation relative détectée entre ΔT pour $k_{f,x} = 15$ et $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3.4.2.3/ MESURES EXPÉRIMENTALES

Une deuxième série d'échantillons a été fabriquée pour mesurer la conductivité thermique dans les différentes directions du plan. Les échantillons élaborés pour cette partie comportent un film de tungstène déposé à 0° d'épaisseur 320 nm et deux autres films déposés avec un angle d'incidence $\alpha = 80^\circ$, d'épaisseurs 250 et 350 ± 100 nm. L'ensemble des échantillons est déposé sur des substrats de borosilicate. Une couche de SiO_2 est utilisée pour l'isolation du tungstène. On a trouvé que la couche de 200 nm n'était pas suffisante pour l'isolation des échantillons de la première série avec des films GLAD présentant une rugosité de surface importante. Il a été décidé de déposer une épaisseur de 450 nm, afin de couvrir toute la surface des films microstructurés, d'éviter les fuites électriques et d'obtenir une mesure fiable. Le platine a été déposé sur le dessus et mis en motif par photolithographie optique. La figure 3.31 présente le masque utilisé. Il comporte plusieurs motifs de lignes métalliques avec différentes géométries. On note qu'on a positionné les lignes dans les deux directions pour mesurer une éventuelle anisotropie de conductivité thermique dans les deux directions du plan x et y . Les largeurs des lignes métalliques utilisées sont d'environ 1, 2, 3, 4, 20 et 30 μm . Les dimensions des lignes sont identiques pour les différents échantillons.

– ÉCHANTILLON DE RÉFÉRENCE

La première mesure expérimentale est la mesure de la conductivité thermique de l'échantillon de référence de manière indépendante. L'épaisseur de la couche de dioxyde de silicium SiO_2 est de 490 ± 50 nm. Cette épaisseur a été mesurée par l'ellipsométrie et par profilomètre. Des mesures 3ω , dans et hors plan, sont faites en utilisant deux lignes de largeur 2 et 20 μm . De ces mesures on peut extraire la conductivité thermique du substrat qui est de $157 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ainsi que la valeur de conductivité thermique de la couche (SiO_2) $k_{\parallel} = 1,30 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_{\perp} = 1,24 \pm 0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La valeur de conductivité thermique extraite du Si présente une petite variation lorsque la largeur du thermomètre augmente. Lorsque la largeur de la ligne métallique est multipliée par dix,

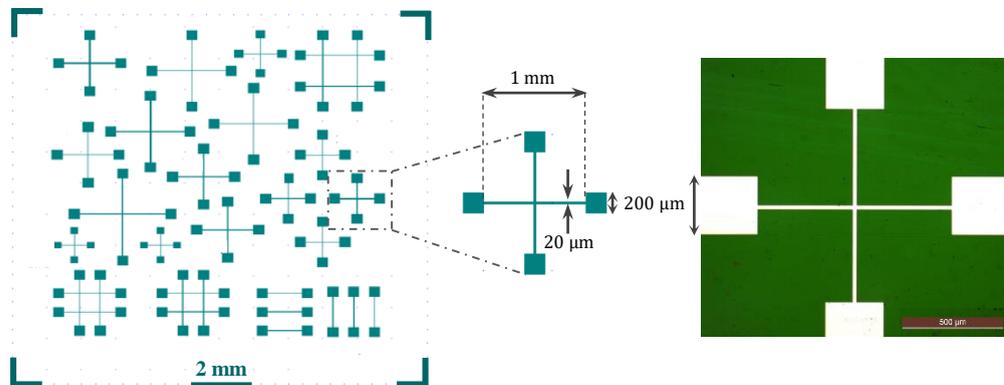


FIGURE 3.31 – Dimensions des lignes métalliques utilisées pour mesurer une éventuelle anisotropie de conductivité thermique dans les deux directions du plan x et y . Exemple de photographie prise par microscope optique après le procédé technologique en salle blanche (à droite).

la conductivité thermique extraite varie au maximum de 5%, ce qui est un faible effet. La valeur de la conductivité thermique de cette couche mince de SiO_2 est réduite par rapport au matériau massif pour les deux directions. La variation de la conductivité thermique est très probablement due à la forte dépendance avec le processus du dépôt utilisé dans la préparation des échantillons. Néanmoins, cette valeur est cohérente avec les films de 250 nm évoqués dans la partie § 3.4.1.

– ANISOTROPIE DU FILM W GLAD 0°

Après la caractérisation de l'échantillon de référence, la discussion se concentre sur les mesures de conductivité thermique perpendiculaire et dans le plan du film mince W GLAD 0° sur un substrat de borosilicate. Après le dépôt, la couche de tungstène a commencé à se détacher au bout de deux jours. On fut obligé d'utiliser un deuxième échantillon W GLAD ($\alpha = 0^\circ$) déposé cette fois ci sur un substrat de Si. L'épaisseur de film est la même $t_f = 320$ nm et l'épaisseur du substrat est de 500 μm . Les propriétés des lignes utilisées pour les mesures 3ω sont présentées dans le tableau 3.6. Les expériences 3ω sont effectuées à température ambiante. Les valeurs obtenues pour l'ensemble des lignes sont données dans la figure 3.32.

Les valeurs de conductivité thermique des échantillons du film tungstène ($\alpha = 0^\circ$) dont la largeur de la ligne métallique $2b$ varie de 1 à 20 μm sont respectivement $2,2 \pm 0,1$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $11,5 \pm 4,1$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'incertitude de la conductivité mesurée, provient principalement de l'incertitude de l'augmentation de la température mesurée et des dimensions géométriques. Les valeurs expérimentales mesurées sont sensiblement inférieures (facteur 1/32 à 1/6) à celles du premier échantillon de la première série (à 350 nm), qui était d'environ 72 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. On peut expliquer cette diminution par l'oxydation de la couche de tungstène qui implique des changements en profondeur des propriétés du film. Après des problèmes de dysfonctionnement, la machine de ICPECVD dans notre salle blanche vient d'être réparée juste avant notre dépôt de la couche de SiO_2 . Proba-

2b (μm)/l (mm)	axe	20/1	4/1	3/1	2/1,5	1/0,75
R	x	145	454	593	1272	1108
(Ω)	y	143	441	570	1148	963
$k_s \pm 5$	x	152,06	156,38	152,78	149,8	153,71
($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	y	159,98	150,54	158,81	154,07	147,81
k_f	x	$2,26 \pm 0,1$	$3,66 \pm 0,4$	$4,00 \pm 0,6$	$5,66 \pm 0,8$	$11,51 \pm 4,1$
($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	y	$2,21 \pm 0,1$	$3,65 \pm 0,4$	$4,02 \pm 0,6$	$5,82 \pm 0,8$	$10,41 \pm 3,4$

TABLE 3.6 – Mesures expérimentales de conductivité thermique réalisées pour l'échantillon W GLAD 0° ($t_f = 320$ nm) sur substrat de silicium.

blement, il y avait un problème de contrôle de température pendant le dépôt qui a conduit à l'oxydation de film W.

On a aussi remarqué qu'une partie du tungstène a commencé à se détacher dans les bords de l'échantillon avant le dépôt de la couche de dioxyde. Un problème d'accrochage s'est produit lors du dépôt du tungstène.

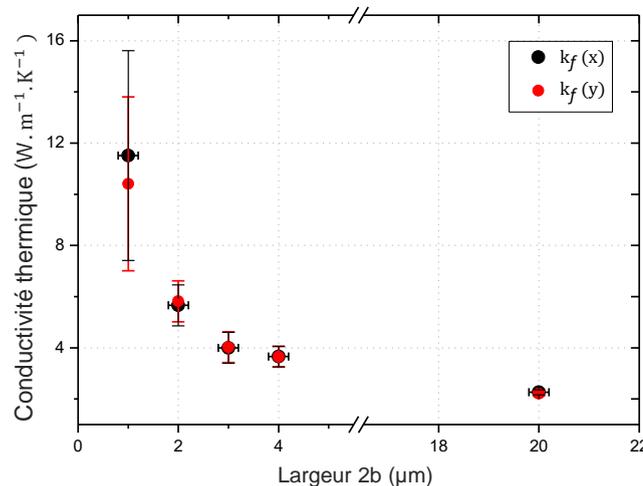


FIGURE 3.32 – Variation de la conductivité thermique du film tungstène GLAD ($\alpha = 0^\circ$) pour les directions x et y en fonction de la largeur $2b$.

Comme le montre la figure 3.32, les valeurs de conductivité thermique pour les deux directions x et y sont similaires pour les différentes largeurs $2b$. Aucune anisotropie thermique n'est mesurée dans le plan de cet échantillon, ce qui est concordant avec les résultats acoustiques du chapitre 2.

Les valeurs de la conductivité thermique dans le plan et transversale peuvent être obtenues en ajustant l'élévation de température expérimentale avec le modèle analytique de Borca-Tasciuc 3.13, pour deux lignes métalliques de largeurs différentes : l'une étroite et l'autre plus large. On obtient dans ce cas une solution unique pour les deux directions.

La ligne métallique de grande largeur est plus sensible à la conductivité thermique du plan transversal (le long de l'axe) de l'échantillon car le transport de chaleur est principalement dans la direction axiale. En revanche, la ligne de largeur plus étroite subit une répartition relativement plus importante de la chaleur dans le plan et est sensible à la fois aux composantes plan et transversale de la conductivité thermique.

La procédure est la suivante. On ajuste d'abord la conductivité thermique transversale à l'aide des données collectées avec la largeur la plus grande ($2b = 20 \mu\text{m}$). On insère ensuite cette valeur pour la conductivité thermique hors plan lors de l'ajustement des données en tant que paramètre fixe, puis on ajuste la conductivité thermique dans le plan en utilisant la ligne métallique ($2b = 2 \mu\text{m}$). Cette valeur de conductivité thermique dans le plan est ensuite entrée et maintenue fixe et les données $2b = 20 \mu\text{m}$ sont ensuite ajustées pour la conductivité transversale. La procédure itérative est répétée jusqu'à ce que les conductivités thermiques dans le plan et transversale s'intègrent bien dans les deux ensembles de données.

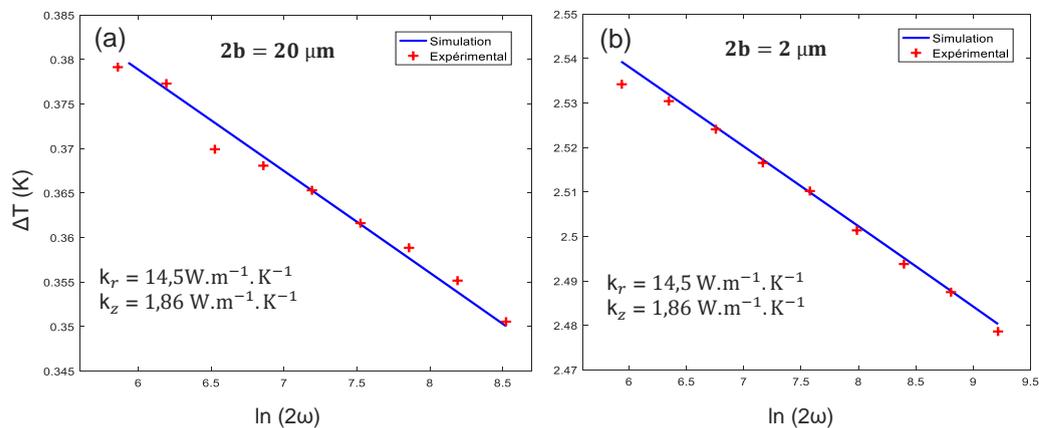


FIGURE 3.33 – Variations de ΔT expérimentale (croix) et l'ajustement numérique basé sur le modèle analytique 2D multicouche (traits continus) pour un échantillon W-GLAD ($\alpha = 0^\circ$) sur Si. L'expérience est réalisée pour deux largeurs de ligne métallique ($2b = 20 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$). Les valeurs de conductivité thermique extraites sont $k_r = 14,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_z = 1,86 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La figure 3.33 présente les oscillations de température ΔT calculées à partir du modèle analytique 2D multicouche (traits continus) et celles issues de la caractérisation expérimentale (croix) en fonction de $\ln(2\omega)$. Les lignes utilisées sont $2b = 20$ et $2 \mu\text{m}$ de largeur, les valeurs de conductivité thermique déduites sont $k_r = 14,5 \pm 1,0 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_z = 1,86 \pm 0,02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'incertitude dans la conductivité de k_r provient principalement de l'incertitude dans les augmentations de température mesurées, celle de la valeur de k_z et celle des dimensions géométriques pertinentes.

Une grande différence dans la conductivité thermique des deux directions est obtenue. Les conductivités thermiques dans le plan de ce film mince sont plus élevées que celles hors plan. On peut expliquer ce résultat du fait que, dans la direction du plan, les électrons de conduction se déplaçant dans les directions parallèles à l'interface ne sont pas perturbés, tandis que ceux situés dans les directions transversales ont un libre parcours

moyen limité en raison de l'épaisseur du film et de la diffusion limitée au niveau des structures inter-faciales entre le film mince et le substrat [267, 307].

– ANISOTROPIE DU FILM W GLAD 80°

On s'intéresse maintenant à caractériser les films W GLAD, déposés avec un angle d'incidence $\alpha = 80^\circ$ sur substrat de borosilicate. Lorsque la conductivité thermique du film mince est comparable ou supérieure à la conductivité thermique du substrat, l'équation 3.26 ne peut pas être utilisée pour décrire précisément l'oscillation de température. Dans ce cas, le modèle général pour une structure multicouche obtenue analytiquement par Borca-Tasciuc *et al.* [264] doit être utilisé pour déterminer la conductivité thermique 3.37. Les expériences 3ω sont effectuées à température ambiante et l'ajustement des données expérimentales est effectué avec le modèle de Borca-Tasciuc *et al.*. Les propriétés physiques de toutes les couches jouent un rôle important dans l'ajustement du modèle ainsi que les épaisseurs précises des films t_f et la largeur $2b$.

Dans un premier temps, la mesure est effectuée pour la ligne métallique de largeur $30\ \mu\text{m}$, qui est supérieure d'un ordre de grandeur à l'épaisseur du film. Lorsque la largeur de la ligne métallique est beaucoup plus grande que l'épaisseur du film de tungstène GLAD, la conduction thermique est presque unidimensionnelle dans la direction normale au film, et la conductivité verticale a une influence dominante sur l'élévation de température. La figure 3.34 présente les oscillations de température ΔT pour la ligne métallique de largeur $30\ \mu\text{m}$ sur le film GLAD d'épaisseur $350 \pm 100\ \text{nm}$ ainsi que les données obtenues à partir de mesures ultérieures pour la ligne métallique de largeur $2\ \mu\text{m}$ sur le même film. En utilisant le modèle analytique 2D, les courbes théoriques sont ajustées aux données pour extraire la conductivité thermique transversale du film en premier. L'ajustement donne le meilleur accord avec les données lorsque la conductivité thermique k_z est d'environ $0,23\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La conductivité thermique latérale est extraite en utilisant les données pour la ligne métallique étroite de largeur $2\ \mu\text{m}$, qui est sensible aux conductivités thermiques k_z et k_y . En utilisant $k_z = 0,23\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ obtenue premièrement, la conductivité thermique dans le plan est extraite en ajustant la courbe calculée aux données expérimentales dans la figure 3.34(b). Le meilleur accord est obtenu lorsque la conductivité thermique latérale est d'environ $4,8\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Le tableau 3.7 répertorie l'ensemble des résultats obtenus pour deux épaisseurs différentes de film W GLAD. L'erreur dans la détermination de la conductivité thermique comprend l'erreur absolue résultant des mesures 3ω ainsi que l'erreur dans les paramètres utilisés dans l'ajustement des données. Le coefficient d'anisotropie dans le plan est calculé comme le rapport : $A = k_y/k_x$.

Les données montrent que ces films de tungstène déposés par GLAD présentent une anisotropie (k_y/k_z) significative de la conductivité thermique, ce qui favorise la conduction latérale d'un facteur de 17. La conductivité thermique transversale vaut $0,22 \pm 0,05\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les deux échantillons. Alors que la conductivité thermique k_x varie de $3,2$ à $3,3 \pm 0,5\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et k_y varie de $4,2$ à $4,8 \pm 0,5\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Du fait de la structuration et de la porosité, des propriétés thermiques différentes par rapport à celle du

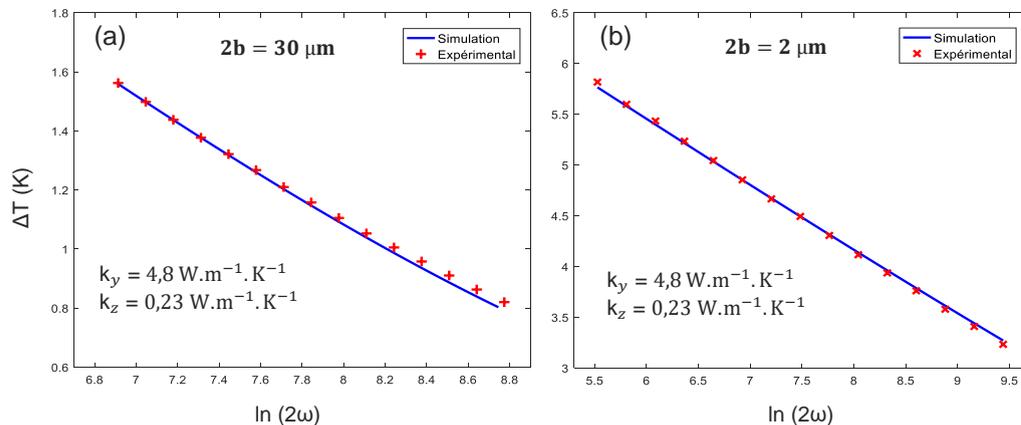


FIGURE 3.34 – Variations de ΔT expérimentale (croix) et l’ajustement numérique basé sur le modèle analytique 2D multicouche (traits continus) pour un échantillon W GLAD 80° (350 nm) sur verre. L’expérience est réalisée pour deux largeurs de ligne métallique ($2b = 30 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$). Les valeurs de conductivité thermique extraites sont $k_y = 4,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_z = 0,23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

matériau massif sont attendues pour ces films GLAD. Il faut noter aussi qu’après le dépôt de la couche de dioxyde de silicium, les matrices de tungstène poreuses vides ont été en partie remplies à l’aide de cette couche. Les propriétés thermiques des films GLAD contiennent à la fois les propriétés de tungstène poreux et celle de SiO_2 qui transporte également une partie de la chaleur. Le processus de diffusion des porteurs de charge, devient plus compliqué pour les films GLAD microstructurés, car la diffusion des électrons et des phonons est perturbée par à la fois des défauts de la matrice, de très petits pores et des changements brusques de la densité qui se produit à la surface d’une microstructure.

La tableau 3.7 permet également de déduire que les échantillons GLAD d’épaisseurs différentes (250 nm et 350 nm) présentent une conductivité thermique presque identique dans la direction x . Une augmentation de la conductivité est légèrement plus remarquable pour la direction y . La conductivité thermique dépend des épaisseurs des échantillons. D’après les images MEB (figure 3.25), on a pu constater que la taille des microstructures GLAD augmente avec l’épaisseur du film ce qui favorise la conductivité thermique. Cependant, il a été montré que la porosité augmente légèrement avec l’épaisseur. Si tel était le cas dans nos échantillons, le film d’épaisseur 350 nm d’épaisseur devrait présenter une porosité supérieure et donc une conductivité thermique inférieure. Néanmoins, la différence de 100 nm entre les deux échantillons est faible.

On peut remarquer aussi la variation de l’anisotropie thermique en fonction des deux épaisseurs. Pour le premier échantillon d’épaisseur 250 nm, l’anisotropie est de $1,27 \pm 0,5$. Cette anisotropie thermique est liée avec l’anisotropie de la morphologie des films W GLAD, qui entraîne un flux de chaleur hautement anisotrope dans son volume. Les microstructures orientées selon la direction y forment des trajets de W, qui agissent comme des chemins thermiquement conducteurs. D’autre part, le flux de chaleur dans la direction perpendiculaire aux chemins formés (direction x) est inhibé par le vide formé entre les microstructures de W. Par conséquent, on s’attend à ce que la conductivité thermique

Épaisseur	Plan		Perpendiculaire (\perp)	Parallèle (\parallel)
250 ± 100 (nm)	k_f ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	y	$0,22 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,5$
		x	$0,22 \pm 0,05$	$3,3 \pm 0,5$
Anisotropie		(k_y/k_x)		$1,3 \pm 0,5$
350 ± 100 (nm)	k_f ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	y	$0,23 \pm 0,05$	$4,8 \pm 0,5$
		x	$0,23 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,5$
Anisotropie		(k_y/k_x)		$1,5 \pm 0,5$

TABLE 3.7 – Résultats des mesures 3ω des échantillons de tungstène GLAD 80° d'épaisseur 250 et 350 nm pour les directions x et y . L'anisotropie est calculée comme le rapport de la conductivité thermique en y par rapport à celle en x .

dans direction parallèle (k_x) de ce matériau soit nettement inférieure à celle de l'axe perpendiculaire au flux de dépôt (k_y). Une augmentation d'anisotropie est remarquée pour le deuxième échantillon à 350 nm, qui atteint $1,5 \pm 0,5$. Cette augmentation est à corrélérer avec l'augmentation de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur et une augmentation plus importante de l'anisotropie structurale.

Le comportement des propriétés électriques des films GLAD de W est lui aussi affecté par la morphologie qui est en lien direct avec les mécanismes de croissance [208]. Les colonnes se regroupent préférentiellement dans la direction y , ce qui augmente la connectivité et réduit la résistivité dans cette direction. Inversement, l'ombrage balistique maintient préférentiellement la séparation des colonnes dans la direction du flux de dépôt, augmentant ainsi la résistivité dans cette direction.

Par conséquent, les films GLAD 80° présentent une anisotropie tridimensionnelle (3D) de la conductivité thermique en raison de leur structure inhomogène, qui augmente avec l'épaisseur.

3.5/ APPLICATION DE LA MÉTHODE DE THERMORÉFLECTANCE POMPE-SONDE

Dans cette partie, on présente les premiers résultats thermiques obtenus avec le montage de thermoréfectance du banc pompe-sonde femtoseconde, décrit dans le chapitre 2. Un aspect important de l'approche de la mesure pompe-sonde est la collecte de données acoustiques dans la même expérience que celle utilisée pour mesurer les signaux thermiques. Cette méthode de thermoréfectance est une autre méthode permettant de mesurer la conductivité thermique d'un matériau, si on connaît la densité et la chaleur spécifique de ce matériau [308, 309].

Dans un premier temps, on va étudier les échantillons homogènes GLAD ($\alpha = 0^\circ$). Dans

un second temps, on s'intéressera à étudier les modifications qu'entraînent la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique au travers des films GLAD ($\alpha = 80^\circ$). Le but de la caractérisation thermique des films GLAD sera d'identifier leurs valeurs de conductivité thermique, et les résistances thermiques d'interfaces entre le film et le substrat. Pour cela, il faut ajuster les courbes issues du modèle théorique avec celles expérimentales. Les valeurs des conductivités et des résistances thermiques sont alors des paramètres libres dans le modèle. Dans une première étape, on commence à identifier la composante normale de la conductivité thermique k_{\perp} en choisissant des paramètres expérimentaux minimisant la sensibilité à la conductivité radiale k_{\parallel} . Pour des rayons de faisceaux pompe et sonde importants, la sensibilité à k_{\parallel} est minimum. Pour extraire la conductivité thermique radiale, il est préférable d'utiliser un rayon pompe et sonde plus faible.

3.5.1/ FILM DE TUNGSTÈNE GLAD 0°

Le premier échantillon étudié, est le film de tungstène GLAD déposé avec $\alpha = 0^\circ$, qui sera notre échantillon de référence avant d'étudier les autres échantillons déposés avec un angle d'incidence $\alpha = 80^\circ$. Dans ce cas, ce premier échantillon est plus simple à étudier du fait d'un meilleur rapport signal sur bruit, ce qui rend les mesures plus simples que sur les échantillons constitués de microstructures.

L'échantillon étudié est un film mince de tungstène GLAD 0° sur un substrat de silicium. L'épaisseur du tungstène a été mesurée par le profilomètre ($t_f = 201 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$). On a également mesuré cette épaisseur par la méthode des échos acoustiques en considérant la vitesse de propagation du métal massif ($t_f = 197,5 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$). Les propriétés thermiques du substrat sont considérées comme connues ainsi que celles du film (hormis sa conductivité). En ajustant ainsi les paramètres libres du modèle thermique, la résistance thermique d'interface et la conductivité thermique du film, il est possible d'ajuster la réponse théorique normalisée avec la courbe expérimentale.

L'expérience a été réalisée dans un premier temps en utilisant un objectif de microscope ($\times 4$). Les faisceaux pompe et sonde sont focalisés perpendiculairement à la surface du film. Les rayons des deux faisceaux ont été mesurés par la méthode de convolution. Cette méthode permet de caractériser avec précision la taille des rayons à la surface de l'échantillon. Les simulations débutent à 100 ps pour éliminer les effets acoustiques (échos acoustiques et autres phénomènes élastiques) présents aux temps courts.

Les paramètres utilisés pour le modèle thermique sont les suivants :

- Taille des rayons : $2,2 \mu\text{m}$
- Conductivité thermique du substrat : $152 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Masse volumique du film : 19300 kg.m^{-3}
- Chaleur massique du film : $192 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Épaisseur du film : 200 nm
- Conductivité thermique du film : $79 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Résistance thermique d'interface : $9 \times 10^{-9} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$

La figure 3.35 (a) représente la superposition de la courbe expérimentale de thermoréfectance de l'échantillon GLAD 0° avec la courbe théorique calculée d'après les

valeurs des paramètres optimisées. On peut constater que l'ajustement de la courbe théorique sur la courbe expérimentale est excellent puisque les deux courbes semblent confondues. Le résidu de cet ajustement, ou autrement dit l'écart entre les courbes expérimentale et théorique (figure 3.35 (b)), reste inférieur à 2%. On peut remarquer pour les premiers instants ($t < 1$ ns) que le modèle ne concorde pas avec les données expérimentales. En général, il y a toujours des erreurs qui sont d'origine expérimentale (bruit, mauvais alignement optique) ou d'origine physique (phénomène physique non pris en compte dans le modèle).

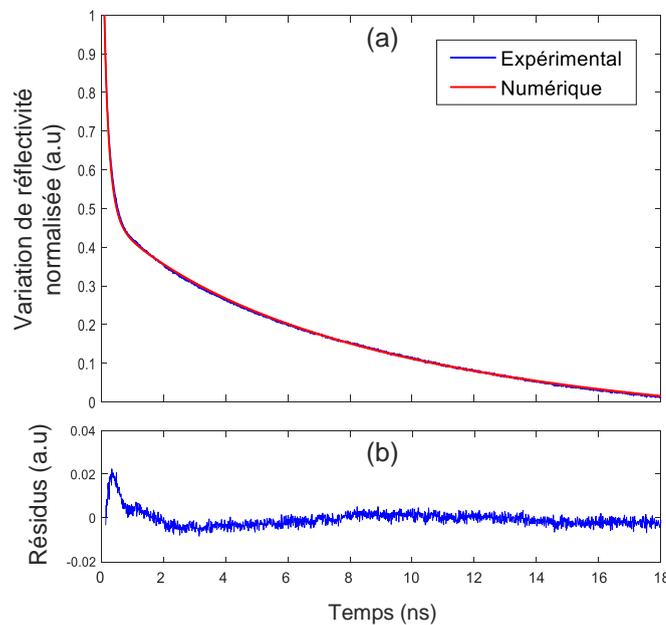


FIGURE 3.35 – Détermination de la conductivité thermique d'un film de tungstène GLAD déposé avec $\alpha = 0^\circ$. (a) Ajustement de la courbe de thermorélectance expérimentale et de la courbe numérique obtenue par un modèle isotrope basé sur la méthode des quadripôles thermiques. (b) Courbe des résidus, qui représente l'erreur absolue entre la courbe expérimentale et numérique.

Pour ce film de tungstène GLAD, la conductivité thermique extraite est de $79 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il faut associer une incertitude de mesure à cette valeur. Cette incertitude est due principalement aux erreurs commises sur les paramètres fixés. Parmi ces paramètres on peut citer la densité qui peut atteindre l'ordre de 95% par rapport au matériaux massif. On a choisi donc de rajouter une incertitude de $\pm 10\%$ au paramètres identifiés. Une comparaison de la valeur de conductivité thermique identifiée avec celles issues de la littérature nous permet de constater que cette valeur a chuté d'un facteur de 2,2 par rapport au tungstène massif. Cette valeur montre également un bon accord avec celle mesurée par la méthode 3 omega $74 \pm 10\% \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un film d'épaisseur 330 nm ($2b = 5 \mu\text{m}$).

Les données expérimentales publiées sur les films minces de tungstène, sont nombreuses et variables. La conductivité thermique déterminée par Hostetler *et al.* pour 260 nm de tungstène, varie entre 50 et $60 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [294]. Alors que celle mesurée par Martan *et al.* est comprise entre 40 et $62 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [292] pour un film de tungstène déposé par pulvérisation sur un substrat de silicium. Cependant, une grande différence

a été trouvée avec la valeur de $159 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ publiée par Bonello *et al.* [310] pour un film également déposé par pulvérisation sur un substrat de silicium. Les conductivités thermiques des films sont inférieures à la conductivité thermique de l'état massif ($174 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et elles varient légèrement avec l'épaisseur du film. Par contre la différence de cette conductivité pour une condition donnée de dépôt peut être causée par une énergie plus élevée d'ions ou d'atomes neutres arrivant pendant le dépôt du film sous une pression inférieure, ce qui pourrait produire une structure plus dense et plus compacte [292].

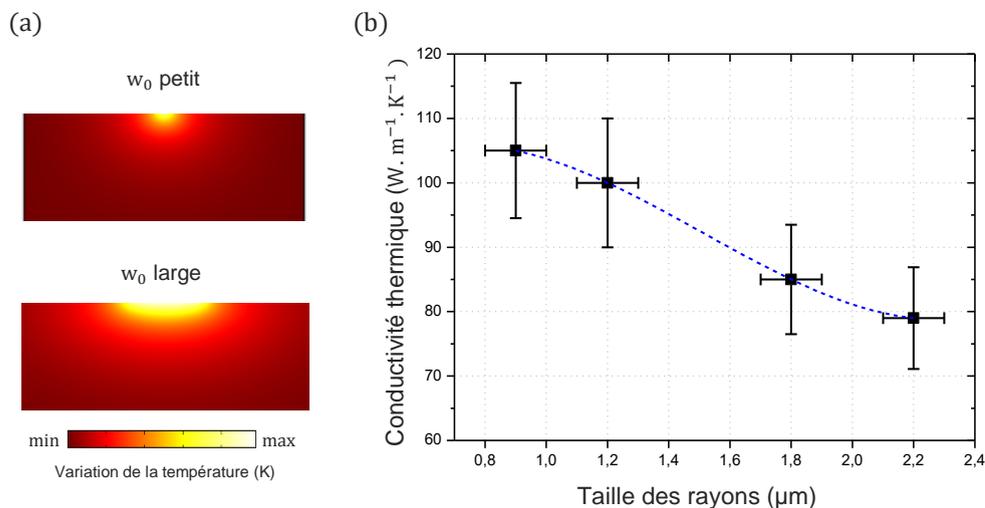


FIGURE 3.36 – (a) Évolution du transfert de chaleur en fonction de la taille de rayon w_0 , avec une grande taille (qui est principalement unidimensionnelle) et en utilisant une taille de rayon plus focalisée (qui est tridimensionnelle). (b) Détermination de la conductivité thermique d'un film de tungstène déposé par la technique GLAD ($\alpha = 0^\circ$), pour des tailles de spot variables à la surface de l'échantillon.

On s'intéresse maintenant à étudier l'anisotropie de notre film de tungstène avec une approche de taille de rayon laser variable pour mesurer simultanément la conductivité thermique dans le plan (k_r) et transverse (k_z). En modifiant la taille relative du rayon laser par rapport à la profondeur de pénétration thermique L_{pt}^3 , définie comme $L_{pt} = \sqrt{2D/\omega}$ [311], on peut mesurer à la fois les conductivités thermiques transverses et dans le plan. Lorsque la mesure est effectuée en utilisant une taille de rayon laser w_0 beaucoup plus grande que la profondeur de pénétration thermique transverse $L_{pt\perp}$, le gradient de température est principalement unidimensionnel le long de la direction transversale (\perp) (figure 3.36 (a)). Dans ce cas, le signal de thermoréfectance est sensible à la conductivité thermique hors plan k_z principalement. Par contre en utilisant un spot laser focalisé dont la taille w_0 est comparable à la profondeur de pénétration thermique, le gradient de température devient tridimensionnel (figure 3.36 (a)). Dans ce cas, les signaux de thermoréfectance sont sensibles à la fois à k_r et à k_z . On peut ainsi déterminer à la fois k_r et k_z en effectuant deux séries de mesures avec différentes tailles de spot laser.

Les données de la figure 3.36 ont été prises en utilisant des tailles de rayon laser différentes (rayon $1/e^2$: $w_0 = 0,9, 1,2, 1,8$ et $2,2 \mu\text{m}$). Le film présente des conductivités

3. Dans l'équation 3.21, Cahill n'utilise pas exactement la même définition.

thermiques différentes qui varie de 79 à 105 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ lorsque l'on prend un modèle isotrope.

Les valeurs de la conductivité thermique transverse et dans le plan peuvent être obtenues en ajustant la courbe de thermoréfectance expérimentale avec un modèle théorique thermique anisotrope, pour deux rayons différents : l'un focalisé et l'autre de taille plus grande. On obtient dans ce cas une solution unique pour les deux directions. La figure 3.37 présente l'ajustement entre la courbe de thermoréfectance expérimentale (en bleu) et celle numérique issue d'un modèle théorique anisotrope (en rouge). La mesure avec la grande taille du spot ($w_0 = 2,2 \mu\text{m}$) est sensible à la conductivité thermique transverse, qui est extraite $k_z = 80 \pm 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Par la suite, la conductivité thermique latérale est extraite en utilisant les données de la deuxième mesure avec un rayon plus petit ($w_0 = 1 \mu\text{m}$). En utilisant $k_z = 80 \pm 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ obtenue premièrement, la conductivité thermique dans le plan est extraite en ajustant la courbe calculée aux données expérimentales dans la figure 3.37 (b). Le meilleur accord est obtenu lorsque la conductivité thermique latérale est d'environ $115 \pm 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La conductivité thermique du film dans le plan k_r est plus importante que k_z , qui est en accord avec les résultats trouvés par la méthode 3ω . Il faut toutefois noter que pour avoir un ajustement correct pour les deux courbes, en plus de changement de rayon des faisceaux nous avons du changer aussi la résistance d'interface, ce qui n'aurait pas du être le cas.

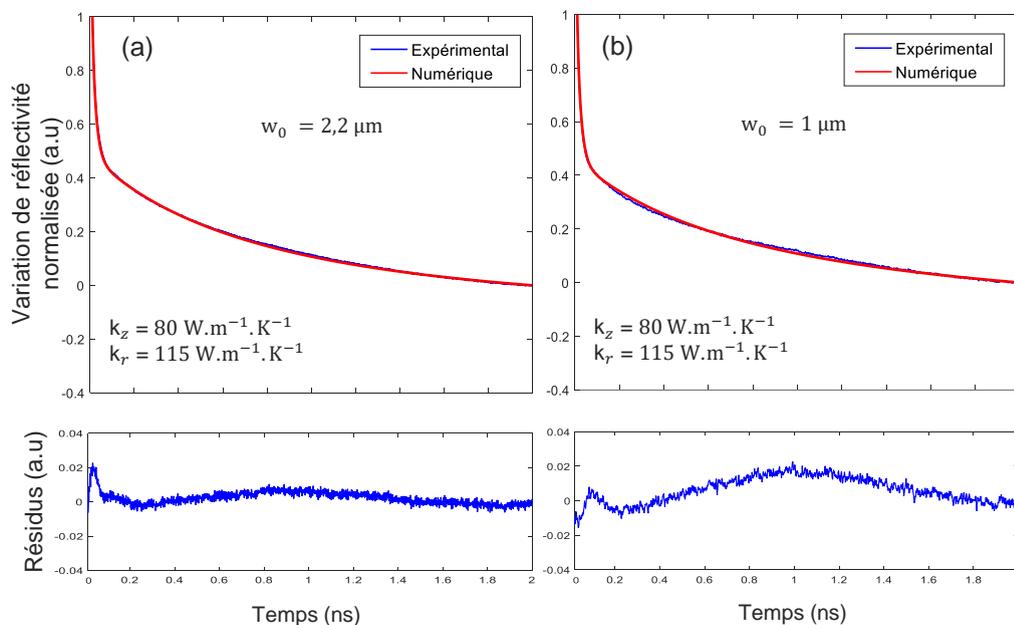


FIGURE 3.37 – Ajustement entre la courbe de thermoréfectance expérimentale (en bleu) et la courbe numérique basée sur un modèle théorique thermique anisotrope (en rouge) pour l'échantillon W GLAD 0° . Les mesures sont faites pour deux rayons de taille (a) $w_0 = 1 \mu\text{m}$ et (b) $w_0 = 2,1 \mu\text{m}$. Les valeurs de conductivités thermiques extraites sont $k_z = 80 \pm 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $k_r = 115 \pm 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3.5.2/ FILM DE TUNGSTÈNE GLAD 80°

Des mesures de thermoréfectance sont ensuite réalisées sur un échantillon de W GLAD 80° d'épaisseur 200 nm. La caractérisation de la conductivité thermique du matériau microstructuré s'est révélée difficile. La réponse thermique pour ce type d'échantillon est bruitée. Cela provient en partie d'une baisse de la puissance du faisceau pompe utilisé, afin de ne pas oxyder le film que la microstructuration rend plus sensible mais aussi de la rugosité du film.

La résistivité électrique de ce film GLAD ($t_f \sim 200$ nm) est différente de celle du tungstène massif. Une résistivité électrique de $9,86 \times 10^{-6} \Omega.m$ a été obtenue pour cet échantillon [208], d'où une différence de l'ordre d'un facteur 185 par rapport au matériau massif. La conductivité thermique prédite par la loi de Wiedemann-Franz est donc de $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour cet échantillon.

La figure 3.38 (a) présente l'ajustement de la courbe issue du modèle numérique isotrope sur la courbe de thermoréfectance expérimentale.

Les paramètres utilisés pour le modèle thermique sont les suivants, (k_f et R_i : utilisés comme paramètres libres) :

- Taille des rayons : $0,95 \mu\text{m}$
- Conductivité thermique du substrat : $147 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Masse volumique du film : $19300 \times 0,75 \text{ kg.m}^{-3}$
- Chaleur massique du film : $192 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Épaisseur du film : 190 nm
- Conductivité thermique du film k_f : $0,56 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Résistance thermique d'interface R_i : $2,8 \times 10^{-9} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$

Un bon accord est trouvé entre les deux courbes. Le résidu, représenté dans la figure 3.38(b), est inférieur à 0,02 pour une normalisation de la courbe à 200 ps après la coïncidence. Pour cet échantillon la densité prise en compte dans le modèle théorique, est d'environ 75% par rapport au tungstène massif. La conductivité thermique moyenne extraite de l'ajustement est $k_f = 0,56 \pm 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ce résultat donne une conductivité thermique proche de la valeur prédite par la loi de Wiedemann-Franz. Il est aussi en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode 3ω . En structurant la couche du tungstène en colonnes orientées par la technique GLAD, la conductivité thermique a chuté d'un facteur 310 par rapport au matériau massif et le film est devenu 2 fois moins conducteur thermiquement que le verre.

On peut comparer la faible valeur de conductivité trouvée avec la valeur de $5-6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ rapportée par Kang [312] qui peut être expliquée par le processus de dépôt. Le film W dans ce cas a été déposé par un procédé de "plasma-spraying" qui produit en général des films poreux contenant des zones oxydées.

Afin de réaliser des mesures avec des rayons de tailles différentes, les impulsions pompe et sonde sont focalisées à l'aide d'un objectif de microscope à grossissement $\times 10$ et $\times 4$. Les valeurs de conductivité thermique obtenues par un modèle isotrope sont présentées dans la figure 3.39. Les barres d'erreur représentent l'incertitude dans l'identification de

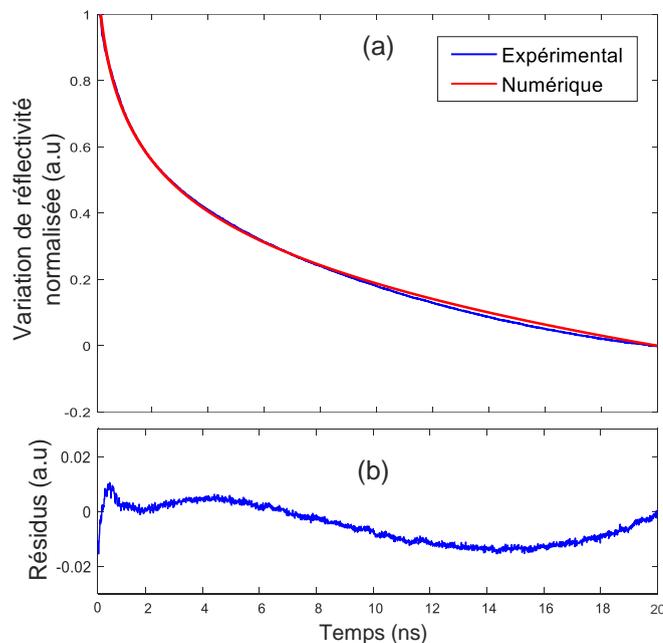


FIGURE 3.38 – Détermination de la conductivité thermique d'un film de tungstène GLAD déposé avec $\alpha = 80^\circ$. (a) Ajustement de la courbe de thermorélectance expérimentale et de la courbe numérique obtenue par le modèle isotrope basé sur la méthode des quadripôles thermiques. (b) Courbe des résidus, qui représente l'erreur absolue entre la courbe expérimentale et numérique.

la conductivité thermique. En augmentant l'épaisseur du film à $t_f = 500$ nm, une augmentation de la conductivité thermique est bien remarquable en utilisant la technique pompe-sonde ($k_f = 0,98 \pm 0,30$ W.m⁻¹.K⁻¹). L'échantillon a ensuite été utilisé pour les mesures 3ω (avec le dépôt de la silice et de la piste) sans que la mesure avec le banc pompe-sonde soit faite avec un rayon plus grand.

Les valeurs de la conductivité thermique transverse et dans le plan de l'échantillon GLAD 80° d'épaisseur 200 nm sont obtenues en ajustant la courbe de thermorélectance expérimentale avec le modèle thermique anisotrope. Lorsqu'on utilise des rayons w_0 de grandes tailles fournies avec l'objectif $\times 4$ (rayons 3 μm), la sensibilité à k_z est beaucoup plus grande qu'à k_r , ce qui permet d'extraire la conductivité thermique transverse ($k_z = 6 \pm 2$ W.m⁻¹.K⁻¹). La conductivité thermique transverse étant déterminée, nous extrayons ensuite la conductivité thermique dans le plan $k_r = 0,4 \pm 0,2$ W.m⁻¹.K⁻¹ de la deuxième mesure en utilisant une taille de spot plus petite ($w_0 = 0,9$ μm). Ces premiers résultats semblent donner les mêmes tendances et sont en bon accord avec les résultats précédents trouvés avec la méthode 3ω , confirmant une très faible conductivité thermique pour ces films W GLAD 80° . Cependant, l'ajustement de la courbe avec le rayon à 3 μm montre un problème avec un ventre dans la zone 10 ns (majoritairement sensible au substrat). Il nous faut donc confirmer ces résultats pompe-sonde avec d'autres mesures et sur d'autres échantillons.

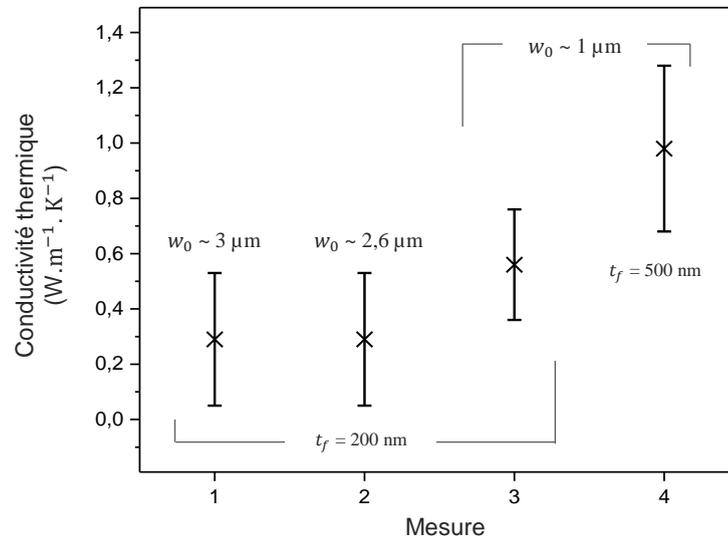


FIGURE 3.39 – Conductivité thermique du film de tungstène GLAD déposé avec $\alpha = 80^\circ$. Les mesures sont faites pour des rayons de taille $w_0 = 1, 2, 6$ et $3 \mu\text{m}$ et pour deux épaisseurs $t_f = 200$ et 500 nm .

3.6/ CONCLUSION

Ce dernier chapitre nous a tout d'abord permis d'introduire une brève description de l'état de l'art dans le domaine thermique. Dans un premier temps, les différents modes du transfert de chaleur ont été exposés de manière à introduire les notations, les propriétés et le vocabulaire du transfert thermique. Par la suite, nous avons décrit brièvement différentes techniques de caractérisation thermique des matériaux. Deux techniques ont été utilisées dans ce chapitre. Le premier outil de caractérisation est le banc de mesure pompe-sonde femtoseconde hétérodyne, qui avait déjà été présenté dans le chapitre 2. Le deuxième outil de caractérisation est un banc de mesure de conductivité thermique basé sur la méthode 3ω . Une grande partie a été consacrée à la description détaillée de cette méthode. Les bases théoriques, les considérations expérimentales et les étapes technologiques pour la préparation des échantillons ont été présentées. Le banc 3ω a été validé avec un substrat de verre et sur un film mince de SiO_2 . Nous avons ainsi obtenu des valeurs proches de la littérature et avec une incertitude relative de 5%. Cela confirme la validité de cette technique de mesure.

Nous avons ensuite procédé à la mesure de la conductivité thermique des films de tungstène déposés par la technique GLAD en appliquant la méthode 3ω . En calculant la conductivité thermique des films minces de tungstène conventionnels ($\alpha = 0^\circ$) nous avons trouvé des valeurs d'environ $72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, qui est proche de la valeur prédite par la loi de Wiedemann-Franz. Cela implique une réduction de la conductivité thermique d'un facteur 2,5 par rapport au tungstène massif. La conductivité thermique d'une couche mince est généralement plus faible que celle du matériau massif pour des raisons de structure et de microstructure, de limitation de libre parcours des électrons (grains, interfaces entre grains, impuretés, défauts). À mesure que l'épaisseur du film diminue, la

conductivité thermique diminue considérablement [313]. Cette différence est importante dans le domaine submicronique [314]. Il a été démontré aussi que les conditions de dépôt affectent fortement les propriétés thermiques du système film mince-substrat. Avec une microstructuration importante en colonnes pour les échantillons du tungstène déposés par GLAD avec un angle $\alpha = 80^\circ$, la conductivité thermique a été réduite d'un facteur 30 à 225. Cette grande réduction est attribuée à l'oxydation et à la microstructuration morphologique du film créée par le dépôt GLAD. Ainsi, la diffusion des électrons et des phonons est perturbée par à la fois des défauts de la matrice, de très petits pores et par le changement brusque de la densité qui se produit dans les microstructures.

De plus, la technique 3ω a été utilisée pour étudier la caractérisation thermique anisotrope des films GLAD en utilisant des lignes métalliques de différentes largeurs et suivant les deux directions. L'extraction de la conductivité thermique des films anisotropes est obtenue à l'aide d'un modèle bidimensionnel de conduction thermique. Une conductivité thermique dans le plan, plus élevée que celle hors plan, a été obtenue pour le film W GLAD 0° . En revanche, pour les films W GLAD 80° , une anisotropie entre les 3 directions (x , y et z) a été trouvée. Une augmentation de la conductivité thermique ainsi que de l'anisotropie a été obtenue en fonction de l'épaisseur des films. Basée sur l'observation d'images MEB des échantillons, la caractérisation anisotrope en termes de conductivité thermique a été reliée à la microstructuration anisotrope des films, créée lors du dépôt par effet d'ombrage. Les microstructures dans des films de plus grande épaisseur ont tendance à s'allonger selon la direction y , perpendiculaire au flux d'atomes. Cette distribution des microstructures dans les films GLAD est le facteur principal qui entraîne un flux de chaleur hautement anisotrope dans son volume et induit par la suite un caractère anisotrope en conductivité thermique.

Dans la dernière partie de ce chapitre, à l'aide de la thermoréflectance pompe-sonde femtoseconde, nous avons étudié aussi les propriétés thermiques de ces films microstructurés. La méthode est appliquée pour déterminer les conductivités thermiques transversales et dans le plan des films W GLAD avec une approche de taille de rayon laser variable. L'échantillon W GLAD 0° se caractérise par une faible conductivité thermique d'un facteur 2,2 par rapport au tungstène massif et une conductivité plus élevée dans le plan que celle hors plan. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par la méthode 3ω . Les résultats obtenus pour le film W GLAD 80° donnent une conductivité thermique beaucoup plus faible. Les conductivités thermiques dans le plan et transversale s'approchent de $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le film est devenu deux fois moins conducteur que le verre. Néanmoins, la conductivité dans le plan est plus importante que celle transversale.

Pour la mesure de la conductivité thermique, on peut établir une comparaison entre les méthodes de thermoréflectance (TDTR) et la méthode 3ω [315]. La méthode 3ω a généralement une grande précision dans les mesures de conductivité thermique, en particulier pour les matériaux massifs et les films diélectriques à faible conductivité thermique. Mais la précision de la méthode 3ω diminue pour les films à haute conductivité thermique ou les films conducteurs. Alors que la méthode de thermoréflectance a une précision limitée dans les mesures de conductivité thermique car elle dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la capacité thermique de l'échantillon. Cependant, cette méthode présente également plusieurs avantages. Elle permet de séparer la

résistance thermique d'interface des contributions totales de résistance thermique tout comme la méthode 3ω . De plus, aucune couche d'isolation électrique n'est nécessaire pour les mesures de conductivité thermique de films conducteurs.

Nous avons pu mettre en évidence qu'il était possible de déterminer les propriétés thermiques des films minces structurés par les deux méthodes 3ω et thermoréfectance pompe-sonde hétérodyne. L'ensemble des résultats permettent de conclure que le comportement des propriétés thermiques des films de tungstène GLAD tout comme les propriétés acoustiques sont affectées par la microstructuration.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été consacrés à l'investigation des propriétés élastiques et thermiques de films microstructurés. La technique GLAD a été appliquée à la pulvérisation cathodique en utilisant la croissance sous forme de structure colonnaire. Deux mécanismes, l'effet d'ombrage et la diffusion de surface, sont pertinents dans le processus GLAD et ont un impact principal sur la croissance des colonnes et sur la structuration des films GLAD. Les propriétés et les performances exceptionnelles des films minces microstructurés ont permis leurs utilisations dans des applications potentielles dans différents domaines tels que l'énergie, la détection, l'optique, la photonique. Chacun de ces domaines exploite une ou plusieurs des propriétés uniques des films GLAD, parmi lesquelles la porosité et la production de comportements anisotropes.

Concernant nos travaux sur les propriétés élastiques des films GLAD, nous avons tout d'abord évoqué l'influence de la nature du matériau sur la croissance anisotrope des films GLAD et les propriétés élastiques résultantes. La caractérisation réalisée avec un banc de mesure pompe-sonde hétérodyne femtoseconde permet de mettre en évidence le caractère anisotrope de la propagation des ondes élastiques de surface, ainsi qu'une forte réduction des vitesses en fonction du matériau déposé. Cette dépendance directionnelle des propriétés élastiques a été reliée à la microstructuration anisotropes des films. Chaque film présente des propriétés structurelles spécifiques au matériau qui reflètent des différences dans les caractéristiques de croissance, telles que la diffusion atomique, les taux de nucléation, les distributions de flux de vapeur. Un facteur clé jouant sur l'anisotropie des ondes élastiques de surface est la section plus ou moins elliptique des colonnes. Ainsi des matériaux comme l'or, l'argent ou le cuivre forment avec nos conditions de dépôts des colonnes inclinées relativement circulaires conduisant à une anisotropie élastique négligeable. Au contraire, des matériaux tels que le tungstène, le zirconium et le molybdène forment des colonnes avec des sections elliptiques. Le grand axe des ellipses est perpendiculaire au flux incident des atomes déposés. Les colonnes sont relativement bien connectées dans cette direction contrairement à la direction du petit axe, conduisant à une forte anisotropie élastique. Les simulations numériques confirment que la forme de cette section et la porosité jouent un rôle primordial sur la dispersion et la propagation anisotrope des ondes de Rayleigh.

Les conditions de dépôt constituent un élément clé de la croissance des nanocolonnes formées par la technique GLAD. Elles peuvent fortement influencer certaines caractéristiques physiques et la structure finale des films minces. Les effets des différents paramètres tels que l'angle de dépôt α , l'épaisseur du film, la pression de travail, la co-déposition ou la structuration du substrat sur la morphologie du film mince ont été étudiés. L'augmentation de l'angle α conduit à l'organisation des films sous forme de structures très poreuses composées de colonnes inclinées bien séparées. Une forte ani-

sotropie, ainsi qu'une réduction des vitesses ont été observées lorsque l'angle de dépôt est supérieur à 70° . En augmentant l'épaisseur du film, il a été montré que la vitesse des ondes élastiques est réduite, alors que l'anisotropie et la porosité sont favorisées. Une pression plus élevée a produit des films moins poreux avec une augmentation de la vitesse des ondes élastiques, où les comportements anisotropes ont été réduits. L'étude des films minces W-Cu par co-pulvérisation GLAD pour différentes pressions nous a permis de comprendre l'évolution de leur croissance et de leur microstructure. Une gravure chimique par voie humide a été utilisée pour éliminer le cuivre et favoriser une structure plus poreuse avec une anisotropie acoustique élevée. La propagation des ondes élastiques est également influencée par la structuration de substrat. Une baisse de vitesse et une augmentation de l'anisotropie sont systématiquement mesurées pour les films GLAD sur le substrat structuré par rapport à ceux déposés sur un substrat plat. Cette différence est due à la morphologie, avec des films formés de monticules de forme allongée dans la direction perpendiculaire au flux et plus déconnectés dans la direction du flux, ce qui gêne la propagation des ondes élastiques dans cette dernière.

Nous avons aussi investigué les propriétés thermiques des films minces GLAD pour deux types de dépôt : des films conventionnels ($\alpha = 0^\circ$) et des films microstructurés ($\alpha = 80^\circ$). Des films minces à base de tungstène ont été élaborés de manière à favoriser la formation d'une architecture poreuse présentant une géométrie anisotrope. Les mesures expérimentales de la conductivité thermique des couches minces de tungstène GLAD ont été effectuées en utilisant deux techniques : la méthode 3ω et la technique de thermoréfectance avec le banc de mesure pompe-sonde femtoseconde. L'étude de la littérature a souligné que les conductivités thermiques des films minces peuvent être sensiblement différentes de celles de leurs homologues massifs, en raison de la présence d'impuretés, de dislocations et de la limitation du libre parcours des porteurs de chaleur. Ces effets influencent également différemment la conduction thermique transverse et dans le plan, de sorte que les conductivités thermiques des couches minces sont généralement anisotropes dans ces deux directions.

Nous avons commencé par valider notre banc de mesure 3ω à l'aide de mesures de conductivité thermique d'un substrat de verre et d'un film de SiO_2 obtenu par croissance thermique sur du silicium. Nous avons ensuite mesuré des films de tungstène déposés avec un angle $\alpha = 0^\circ$. Par rapport à la valeur de référence existante pour le tungstène massif, des conductivités thermiques considérablement réduites ont été mesurées à température ambiante pour ces films minces de tungstène avec une valeur moyenne de $70 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les résultats obtenus par thermoréfectance ont également confirmé les faibles valeurs de conductivité thermique pour ces échantillons. Nous avons aussi utilisé la méthode 3ω pour l'anisotropie de la conductivité thermique des films GLAD en utilisant des lignes métalliques de différentes largeurs et suivant les deux directions. Les résultats expérimentaux obtenus ont révélé que les conductivités thermiques transverses et dans le plan des films minces GLAD sont considérablement réduites par rapport à leurs matériaux massifs. La réduction des valeurs de conductivité thermique dans les films minces de W GLAD 80° , conductivité hors plan de l'ordre de $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et conductivité dans le plan allant de 3 à $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en fonction de la direction et de l'épaisseur du film, a confirmé que la structuration a effectivement un effet important sur

le transport thermique. De plus, les deux conductivités transverses et dans le plan, k_x , k_y , sont dépendantes de l'épaisseur du film. Une anisotropie thermique, plus importante pour les films les plus épais, a été trouvée. La conductivité thermique hors plan des films GLAD W 80° mesurée par méthode 3ω est étonnamment faible mais des mesures par thermorélectance semble confirmer l'ordre de grandeur.

Bien que cette thèse fournisse des informations utiles sur la conduction thermique dans les différentes directions des couches minces GLAD, il existe encore un certain nombre d'améliorations et de travaux futurs qui pourraient être poursuivis.

La méthode 3ω avec des lignes métalliques de taille micrométrique peuvent permettre la mesure de conductivité thermique anisotrope sur de petits échantillons. Cependant, cette méthode nécessite d'améliorer l'étape d'isolation électrique du film sans l'oxyder ou provoquer son décollement. Afin d'étudier l'anisotropie de nos films de tungstène GLAD par pompe-sonde, une approche de taille de rayon laser variable a été appliquée pour mesurer simultanément la conductivité thermique dans le plan (k_r) et transverse (k_z). Les premiers résultats obtenus doivent être confirmés. De plus, il ne nous a pas été possible à l'instant de distinguer la différence de conductivité thermique entre différentes directions dans le plan en ne superposant pas les deux faisceaux en raison des problèmes de rapport signal sur bruit (SNR). La modulation du faisceau pompe pourrait améliorer ce SNR et en plus enrichir le spectre de l'excitation, permettant de se mettre dans des cas plus favorables. Une autre approche utilisant des faisceaux fortement non circulaires est aussi envisagée pour mesurer la conductivité thermique dans le plan des matériaux anisotropes. Dans cette approche, les mesures sont menées en suivant la même procédure que dans la mesure conventionnelle, c'est-à-dire que les faisceaux pompe et la sonde sont superposés sur la surface de l'échantillon, mais le faisceau pompe est linéique. Cette configuration supprime la sensibilité du signal à la conductivité thermique dans le plan le long de la direction du grand axe. De plus, il convient de noter que ceci peut minimiser l'incertitude de mesure d'un profil de faisceau laser imparfait. Dans une mesure conventionnelle, des faisceaux circulaires sont généralement supposés dans l'analyse des données malgré le fait que la forme réelle du faisceau s'écarte toujours d'une forme circulaire parfaite. Une telle déviation d'un faisceau circulaire parfait à un faisceau pratiquement elliptique peut entraîner des erreurs non négligeables pour la conductivité thermique ajustée [316].

D'un point de vue acoustique, il convient de continuer l'investigation sur des structures GLAD plus complexes. En utilisant un mouvement de substrat particulier, différents types de microstructures colonnaires peuvent être sculptés par la technique GLAD par exemple de forme zigzag ou hélicoïdale. La modification de la géométrie du système permet d'obtenir des structures inédites avec de nouvelles caractéristiques. Harris *et al.* se sont intéressés à la croissance de structure GLAD en chevron pour la production de couches minces plus poreuses [317]. Il est possible de réaliser un tel empilement en déposant de nouvelles couches sur un film mince déjà nanostructuré par la technique GLAD avec un angle de flux inversé. La présence des colonnes formées par la première couche va modifier la croissance de la nouvelle couche. Cette fabrication ouvre la voie à l'élaboration de structures plus complexes et à l'optimisation de leur porosité et de leur anisotropie. En outre, en déposant un nombre pair de couches, l'influence de la géométrie de dépôt

est compensée, ce qui se traduit par une bonne homogénéité d'épaisseur. Notre banc de mesure pompe-sonde est aussi envisagé pour la caractérisation de cristaux phononiques à petites dimensions (micrométriques ou sub-micrométriques) et de métamatériaux. Afin d'améliorer ses performances, le banc sera modifié afin de compléter sa mesure par thermorélectance avec une mesure interférométrique.

Les résultats de caractérisations acoustiques et thermiques de cette thèse constituent des informations importantes sur la structure des films architecturés à base de W. Le tungstène peut être remplacé par d'autres métaux comme le molybdène ou le zirconium. Le dépôt GLAD de molybdène produit des colonnes encore mieux définies et plus allongées que le tungstène. Cette architecture qui favorise encore plus l'anisotropie et la porosité, devrait donc conduire à des propriétés physiques encore plus intéressantes.

Le contrôle fin des processus de structuration qui nécessite de bien comprendre la corrélation entre les paramètres clés et les caractérisations obtenues, devraient permettre d'obtenir des matériaux innovants à propriétés modulables nécessaires aux développements de systèmes et microsystèmes intelligents de demain.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SUN, Y., XIAO, X., XU, G., DONG, G., CHAI, G., ZHANG, H., LIU, P., ZHU, H., AND YJ, Z. **Anisotropic vanadium dioxide sculptured thin films with superior thermochromic properties.** *Scientific reports* 3 (2013), 2756.
- [2] KRAUSCH, G., . M. R. **Nanostructured thin films via self-assembly of block copolymers.** *Advanced Materials* 14 (2002), 1579–1583.
- [3] ROBBIE, K., AND BRETT, M. J. **Sculptured thin films and glancing angle deposition : Growth mechanics and applications.** *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15, 3 (1997), 1460–1465.
- [4] KARABACAK, T., WANG, G.-C., AND LU, T.-M. **Physical self-assembly and the nucleation of three-dimensional nanostructures by oblique angle deposition.** *Journal of Vacuum Science Technology A* 22 (2004).
- [5] VICK, D., FRIEDRICH, L., DEW, S., BRETT, M., ROBBIE, K., SETO, M., AND SMY, T. **Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films.** *Thin Solid Films* 339, 1 (1999), 88 – 94.
- [6] PETROV, I., BARNA, P., HULTMAN, L., AND GREENE, J. **Microstructural evolution during film growth.** *Journal of Vacuum Science Technology A* 21 (2003).
- [7] WU, T.-T., HUANG, Z.-G., AND LIN, S. **Surface and bulk acoustic waves in two-dimensional phononic crystal consisting of materials with general anisotropy.** *Physical review B* 69 (2004), 094301.
- [8] ROSSNAGEL, S. M., NOYAN, I. C., AND CABRAL, C. **Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature.** *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 20, 5 (2002), 2047–2051.
- [9] AOUADI, M. S., PARSONS, R. R., WONG, P. C., AND MITCHELL, K. A. R. **Characterization of sputter deposited tungsten films for x-ray multilayers.** *Journal of Vacuum Science & Technology A* 10, 2 (1992), 273–280.
- [10] ITOH, M., HORI, M., AND NADAHARA, S. **The origin of stress in sputter-deposited tungsten films for x-ray masks.** *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 9, 1 (1991), 149–153.
- [11] SINGH, J. P., KARABACAK, T., LU, T.-M., WANG, G.-C., AND KORATKAR, N. **Field ionization of argon using β -phase W nanorods.** *Applied Physics Letters* 85, 15 (2004), 3226–3228.
- [12] HICKS, L. D., HARMAN, T. C., SUN, X., AND DRESSELHAUS, M. S. **Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.** *Physical review B* 53 (1996), R10493–R10496.
- [13] CAHILL, D. G. **Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : The 3ω method.** *Review of Scientific Instruments* 61, 2 (1990), 802–808.

- [14] BORCA-TASCIUC, D.-A., AND CHEN, G. **Anisotropic thermal properties of nano-channeled alumina templates**. *Journal of Applied Physics* 97, 8 (2005), 084303.
- [15] MAIZE, K., EZZAHRI, Y., WANG, X., SINGER, S., MAJUMDAR, A., AND SHAKOURI, A. **Measurement of thin film isotropic and anisotropic thermal conductivity using 3ω and thermoreflectance imaging**. In *2008 Twenty-fourth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium* (2008), pp. 185–190.
- [16] JIANG, P., QIAN, X., AND YANG, R. **Tutorial : Time-domain thermoreflectance (tdtr) for thermal property characterization of bulk and thin film materials**, 07 2018.
- [17] SMITH, D. O., COHEN, M. S., AND WEISS, G. P. **Oblique-incidence anisotropy in evaporated permalloy films**. *Journal of Applied Physics* 31, 10 (1960), 1755–1762.
- [18] ZHAO, Y., YE, D., WANG, G.-C., AND LU, T.-M. **Designing nanostructures by glancing angle deposition**. In *Nanotubes and Nanowires* (2003), A. Lakhtakia and S. Maksimenko, Eds., vol. 5219, International Society for Optics and Photonics, SPIE, pp. 59 – 73.
- [19] BARRANCO, A., BORRAS, A., GONZALEZ-ELIPE, A. R., AND PALMERO, A. **Perspectives on oblique angle deposition of thin films : From fundamentals to devices**. *Progress in Materials Science* 76 (2016), 59 – 153.
- [20] SIAD, A. **Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive**. PhD thesis, 2016. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Cluny.
- [21] MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, 2nd edn**. William Andrew Oxford, UK, 2010.
- [22] MARTIN, N., SANJINÉS, R., TAKADOU, J., AND LÉVY, F. **Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique**. *Surface and Coatings Technology 142-144* (2001), 615 – 620. Proceedings of the 7th International Conference on Plasma Surface Engineering.
- [23] LAKHTAKIA A, M. R. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**, vol. PM143. Bellingham, Washington, USA : SPIE Press, 2005.
- [24] THORNTON, J. A. **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings**. *Journal of Vacuum Science and Technology* 11, 4 (1974), 666–670.
- [25] O. YOUNG, N., AND KOWAL, J. **Optically active fluorite films**. *Nature* 183 (1959), 104–105.
- [26] SMITH, D. O. **Anisotropy in permalloy films**. *Journal of Applied Physics* 30, 4 (1959), S264–S265.
- [27] TAIT, R., SMY, T., AND BRETT, M. **Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films**. *Thin Solid Films* 226, 2 (1993), 196 – 201.
- [28] BRETT, M. M. H. M. T. T. M. J. **Glancing Angle Deposition of Thin Films**. John Wiley Sons, Ltd, 2014.
- [29] RATSCH, C., AND VENABLES, J. A. **Nucleation theory and the early stages of thin film growth**. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 21, 5 (2003), S96–S109.

- [30] DIRKS, A., AND LEAMY, H. **Columnar microstructure in vapor-deposited thin films.** *Thin Solid Films* 47, 3 (1977), 219 – 233.
- [31] ABELMANN, L., AND LODDER, C. **Oblique evaporation and surface diffusion.** *Thin Solid Films* 305, 1 (1997), 1 – 21.
- [32] VICK, D., SMY, T., AND J. BRETT, M. **Growth behavior of evaporated porous thin films.** *Journal of Materials Research* 17 (2002), 2904 – 2911.
- [33] GOMER, R. **Diffusion of adsorbates on metal surfaces.** *Reports on Progress in Physics* 53, 7 (1990), 917–1002.
- [34] FLAHERTY, D., DOHNÁLEK, Z., DOHNALKOVA, A., AREY, B., MCCREADY, D., PONNUSAMY, N., MULLINS, C., AND KAY, B. **Reactive ballistic deposition of porous TiO₂ films : Growth and characterization.** *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007).
- [35] DOLATSHAHI-PIROUZ, A., SUTHERLAND, D., FOSS, M., AND BESENBACHER, F. **Growth characteristics of inclined columns produced by glancing angle deposition (glad) and colloidal lithography.** *Applied Surface Science* 257, 6 (2011), 2226 – 2230.
- [36] ROBBIE, K., SIT, J. C., AND BRETT, M. J. **Advanced techniques for glancing angle deposition.** *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 16, 3 (1998), 1115–1122.
- [37] LIU, F., UMLOR, M. T., SHEN, L., WESTON, J., EADS, W., BARNARD, J. A., AND MANKEY, G. J. **The growth of nanoscale structured iron films by glancing angle deposition.** *Journal of Applied Physics* 85, 8 (1999), 5486–5488.
- [38] PANDYA, D. K., RASTOGI, A. C., AND CHOPRA, K. L. **Obliquely deposited amorphous Ge films. I. growth and structure.** *Journal of Applied Physics* 46, 7 (1975), 2966–2975.
- [39] RAMPENBERG, G., SCHAEKERS, M., MARTENS, K., XIE, Q., DEDUYTSCHÉ, D., DE SCHUTTER, B., BLASCO, N., KITTL, J., AND DETAVERNIER, C. **Semiconductor-metal transition in thin VO₂ films grown by ozone based atomic layer deposition.** *Applied Physics Letters* 98, 16 (2011), 162902.
- [40] SCHMIDT, D., KJERSTAD, A. C., HOFMANN, T., SKOMSKI, R., SCHUBERT, E., AND SCHUBERT, M. **Optical, structural, and magnetic properties of cobalt nanostructure thin films.** *Journal of Applied Physics* 105, 11 (2009), 113508.
- [41] KAMIYA, M., HARA, K., ITOH, K., OKAMOTO, K., HASHIMOTO, T., AND FUJIWARA, H. **Magnetic analysis of the stress in nickel films obliquely deposited by sputtering.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 117, 1 (1992), 232 – 238.
- [42] KUWAHARA, K., AND SHINZATO, S. **Resistivity anisotropy of nickel films induced by oblique incidence sputter deposition.** *Thin Solid Films* 164 (1988), 165 – 168.
- [43] CHARLES, C., MARTIN, N., DEVEL, M., OLLITRAULT, J., AND BILLARD, A. **Correlation between structural and optical properties of WO₃ thin films sputter deposited by glancing angle deposition.** *Thin Solid Films* 534 (2013), 275 – 281.
- [44] WANG, S., XIA, G., HE, H., YI, K., SHAO, J., AND FAN, Z. **Structural and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films fabricated by glancing angle deposition.** *Journal of Alloys and Compounds* 431, 1 (2007), 287 – 291.

- [45] WANG, S., XIA, G., FU, X., HE, H., SHAO, J., AND FAN, Z. **Preparation and characterization of nanostructured ZrO₂ thin films by glancing angle deposition.** *Thin Solid Films* 515, 7 (2007), 3352 – 3355.
- [46] MARTIN, N. **Nicolas martin's website.** Consulté à l'adresse <http://https://sites.google.com/site/sitenicolasmartin/>.
- [47] AKKARI, F. C., JBARA, H. B., ABDELKADER, D., GALLAS, B., AND KANZARI, M. **Effect of angle deposition on the structural, optical and electrical properties of copper oxide zigzag nanostructures elaborated by glancing angle deposition.** *Thin Solid Films* 657 (2018), 61 – 69.
- [48] ROBBIE, K. **Glancing angle deposition.** PhD thesis, 1998. Thèse de doctorat à l'Université d'Alberta, CANADA.
- [49] ELBEAINOU, R., SALUT, R., ROBERT, L., COTE, J.-M., POTIN, V., AND MARTIN, N. **Anisotropic conductivity enhancement in inclined W-Cu columnar films.** *Materials Letters* 232 (2018), 126 – 129.
- [50] VICK, D., BRETT, M., AND ROBBIE, K. **Improved microstructures for thermal barrier coatings produced by glancing angle deposition.** *MRS Proceedings* 555 (1998).
- [51] MOHANTY, B., MORTON, B. D., ALAGOZ, A. S., KARABACAK, T., AND ZOU, M. **Frictional anisotropy of tilted molybdenum nanorods fabricated by glancing angle deposition.** *Tribology International* 80 (2014), 216 – 221.
- [52] MANSOUR, M., KEITA, A.-S., GALLAS, B., RIVORY, J., BESNARD, A., AND MARTIN, N. **Optical anisotropy of tilted columns thin films of chromium deposited at oblique incidence.** *Optical Materials* 32, 9 (2010), 1146 – 1153.
- [53] NIEUWENH, J. M., AND HAANSTRA, H. **Microfractography of thin films.** *Philips' technical review* 27-91 (1966), 87.
- [54] BESNARD, A., MARTIN, N., MILLOT, C., GAVOILLE, J., AND SALUT, R. **Effect of sputtering pressure on the properties of chromium thin films obliquely deposited.** *Iop Conference Series : Materials Science and Engineering* 12 (2010).
- [55] BESNARD, A., MARTIN, N., AND CARPENTIER, L. **Three-dimensional growth simulation : A study of substrate oriented films.** *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 12 (2010), 012011.
- [56] KHARE, C., PATZIG, C., GERLACH, J. W., RAUSCHENBACH, B., AND FUHRMANN, B. **Influence of substrate temperature on glancing angle deposited Ag nanorods.** *Journal of Vacuum Science & Technology A* 28, 4 (2010), 1002–1009.
- [57] LAFORGE, J. M., TASCHUK, M. T., AND BRETT, M. J. **Glancing angle deposition of crystalline zinc oxide nanorods.** *Thin Solid Films* 519, 11 (2011), 3530 – 3537.
- [58] LINTYMER, J., GAVOILLE, J., MARTIN, N., AND TAKADOU, J. **Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films.** *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), 316 – 323. Proceedings of the Eight International Conference on Plasma Surface Engineering.
- [59] HODGKINSON, I., HONG WU, Q., AND HAZEL, J. **Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide.** *Applied Optics* 37, 13 (1998), 2653–2659.

- [60] COFFY, E., DODANE, G., EUPHRASIE, S., MOSSET, A., VAIRAC, P., MARTIN, N., BAIDA, H., RAMPNOUX, J.-M., AND DILHAIRE, S. **Anisotropic propagation imaging of elastic waves in oriented columnar thin films.** *Journal of Physics D : Applied Physics* (2017).
- [61] GHEKIERE, P. **Structure Evolution of Biaxially Aligned Thin Films Deposited by Sputtering.** PhD thesis, 2007. Ghent University.
- [62] JENSEN, M., AND BRETT, M. **Porosity engineering in glancing angle deposition thin films.** *Applied Physics A 80* (2005), 763–768.
- [63] YE, D.-X., KARABACAK, T., PICU, R., WANG, G.-C., AND LU, T.-M. **Uniform Si nanostructures grown by oblique angle deposition with substrate swing rotation.** *Nanotechnology 16* (2005), 1717.
- [64] HODGKINSON, I., HONG WU, Q., KNIGHT, B., LAKHTAKIA, A., AND ROBBIE, K. **Vacuum deposition of chiral sculptured thin films with high optical activity.** *Applied Optics 39*, 4 (2000), 642–649.
- [65] LINTYMER, J., MARTIN, N., CHAPPE, J.-M., AND TAKADOUM, J. **Glancing angle deposition to control microstructure and roughness of chromium thin films.** *Wear 264*, 5 (2008), 444–449.
- [66] RICO, V., BORRAS, A., YUBERO, F., ESPINÓS, J., FRUTOS, F., AND GONZALEZ-ELIPE, A. **Wetting angles on illuminated Ta₂O₅ thin films with controlled nanostructure.** *Journal of Physical Chemistry C 113* (2009), 3775–3784.
- [67] AL BARABÁSI, H. S. **Fractal concepts in surface growth.** Cambridge : University Press, 1995.
- [68] PELLICCIONE, MATTHEW, L. T.-M. **Evolution of thin film morphology : Modeling and simulations.** Heidelberg : Springer Series in Materials Science, Springer Verlag, 2007.
- [69] ALVAREZ, R., GONZALEZ-GARCIA, L., ROMERO-GOMEZ, P., RICO, V., COTRINO, J., GONZALEZ-ELIPE, A., AND PALMERO, A. **Theoretical and experimental characterization of TiO₂ thin films deposited at oblique angles.** *Journal of Physics D : Applied Physics 44* (2011), 385302.
- [70] ZHOU, C. M., AND GALL, D. **Development of two-level porosity during glancing angle deposition.** *Journal of Applied Physics 103*, 1 (2008), 014307.
- [71] KRAUSE, K., VICK, D., MALAC, M., AND BRETT, M. **Taking a little off the top : Nanorod array morphology and growth studied by focused ion beam tomography.** *Langmuir 26* (2010), 17558–67.
- [72] DOLATSHAHI-PIROUZ, A., SUTHERLAND, D., FOSS, M., AND BESENBACHER, F. **Growth characteristics of inclined columns produced by glancing angle deposition (glad) and colloidal lithography.** *Applied Surface Science 257* (2011), 2226–2230.
- [73] KAMINSKA, K., AMASSIAN, A., MARTINU, L., AND ROBBIE, K. **Growth of vacuum evaporated ultraporos silicon studied with spectroscopic ellipsometry and scanning electron microscopy.** *Journal of Applied Physics 97*, 1 (2005), 013511.
- [74] GONZÁLEZ-GARCÍA, L., PARRA-BARRANCO, J., SÁNCHEZ-VALENCIA, J. R., BARRANCO, A., BORRÁS, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A. R., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.-C., HERNÁNDEZ, J. J., RUEDA, D. R., AND EZQUERRA, T. A. **Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO₂ thin films prepared by glancing angle deposition.** *Nanotechnology 23*, 20 (2012), 205701.

- [75] BUZEA, C., KAMINSKA, K., BEYDAGHYAN, G., BROWN, T., ELLIOTT, C., DEAN, C., AND ROBBIE, K. **Thickness and density evaluation for nanostructured thin films by glancing angle deposition.** *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 23, 6 (2005), 2545–2552.
- [76] POXSON, D. J., MONT, F. W., SCHUBERT, M. F., KIM, J. K., AND SCHUBERT, E. F. **Quantification of porosity and deposition rate of nanoporous films grown by oblique-angle deposition.** *Applied Physics Letters* 93, 10 (2008), 101914.
- [77] ELBEAINOU, R., CHARGUI, A., PEDROSA, P., MOSSET, A., EUPHRASIE, S., VAIRAC, P., AND MARTIN, N. **Electrical resistivity and elastic wave propagation anisotropy in glancing angle deposited tungsten and gold thin films.** *Applied Surface Science* 475 (2019), 606 – 614.
- [78] LINTYMER, J., MARTIN, N., CHAPPÉ, J.-M., DELOBELLE, P., AND TAKADOUM, J. **Influence of zigzag microstructure on mechanical and electrical properties of chromium multilayered thin films.** *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004), 26 – 32. Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference.
- [79] OKAMOTO, K., AND ITOH, K. **Incidence angle dependences of columnar grain structure and texture in obliquely deposited iron films.** *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 3 (2005), 1382–1388.
- [80] SOOD, A. W., POXSON, D. J., MONT, F. W., CHHAJED, S., CHO, J., SCHUBERT, E. F., WELSER, R. E., DHAR, N. K., AND SOOD, A. K. **Experimental and theoretical study of the optical and electrical properties of nanostructured indium tin oxide fabricated by oblique-angle deposition.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12, 5 (2012), 3950–3953.
- [81] DER PAUW, L. J. V. **A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape.** *Philips journal of research* 13 (1958), 1–9.
- [82] MARTIN, N., SAUGET, J., AND NYBERG, T. **Anisotropic electrical resistivity during annealing of oriented columnar titanium films.** *Materials Letters* 105 (2013), 20 – 23.
- [83] MCLACHLAN, D. S., BLASZKIEWICZ, M., AND NEWNHAM, R. E. **Electrical resistivity of composites.** *Journal of the American Ceramic Society* 73, 8 (1990), 2187–2203.
- [84] LANDAUER, R. **Electrical conductivity in inhomogeneous media.** *AIP Conference Proceedings* 40, 1 (1978), 2–45.
- [85] BESNARD, A., MARTIN, N., CARPENTIER, L., AND GALLAS, B. **A theoretical model for the electrical properties of chromium thin films sputter deposited at oblique incidence.** *Journal of Physics D : Applied Physics* 44, 21 (2011), 215301.
- [86] VICK, D., AND BRETT, M. J. **Conduction anisotropy in porous thin films with chevron microstructures.** *Journal of Vacuum Science & Technology A* 24, 1 (2006), 156–164.
- [87] LANDAUER, R. **The electrical resistance of binary metallic mixtures.** *Journal of Applied Physics* 23, 7 (1952), 779–784.
- [88] SMY, T., WALKEY, D., HARRIS, K., AND BRETT, M. **Thin film microstructure and thermal transport simulation using 3d-films.** *Thin Solid Films* 391, 1 (2001), 88 – 100.

- [89] GU, S., LU, T., HASS, D., AND WADLEY, H. **Thermal conductivity of zirconia coatings with zigzag pore microstructures.** *Acta Materialia* 49, 13 (2001), 2539 – 2547.
- [90] JAIN, A., ROGOJEVIC, S., PONOOTH, S., GILL, W. N., PLAWSKY, J. L., SIMONYI, E., CHEN, S.-T., AND HO, P. S. **Processing dependent thermal conductivity of nanoporous silica xerogel films.** *Journal of Applied Physics* 91, 5 (2002), 3275–3281.
- [91] FURMANSKI, P., AND FLORYAN, J. M. **Thermal barrier with adaptive heat transfer characteristics.** *ASME Transactions Journal of Heat Transfer* 116, 2 (1994), 302–310.
- [92] HASS, D., SLIFKA, A., AND WADLEY, H. **Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructures.** *Acta Materialia* 49, 6 (2001), 973 – 983.
- [93] LINTYMER, J., MARTIN, N., CHAPPÉ, J.-M., TAKADOUM, J., AND DELOBELLE, P. **Modeling of young's modulus, hardness and stiffness of chromium zigzag multilayers sputter deposited.** *Thin Solid Films* 503, 1 (2006), 177 – 189.
- [94] FERNANDO, S., ELIAS, A., AND BRETT, M. **Mechanical properties of helically perforated thin films.** *Journal of Materials Research* 21, 5 (2006), 1101–1105.
- [95] SETO, M. W., ROBBIE, K., VICK, D., BRETT, M. J., AND KUHN, L. **Mechanical response of thin films with helical microstructures.** *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 17, 5 (1999), 2172–2177.
- [96] SETO, M. W., DICK, B., AND BRETT, M. J. **Microsprings and microcantilevers : Studies of mechanical response.** *Journal of Micromechanics and Microengineering* 11, 5 (2001), 582–588.
- [97] HOFFMAN, D. W., AND THORNTON, J. A. **Effects of substrate orientation and rotation on internal stresses in sputtered metal films.** *Journal of Vacuum Science and Technology* 16, 2 (1979), 134–137.
- [98] KARABACAK, T., PICU, C. R., SENKEVICH, J. J., WANG, G.-C., AND LU, T.-M. **Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers.** *Journal of Applied Physics* 96, 10 (2004), 5740–5746.
- [99] HWANGBO, C. K., JUN PARK, Y., SOBAHAN, K. M., JUNG NAM, H., AND KIM, J. **Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by using oblique angle deposition.** *Journal of The Korean Physical Society* 57 (2010).
- [100] SOBAHAN, K. M., PARK, Y., AND HWANGBO, C. K. **Optical and structural properties of ZrO₂ thin films fabricated by using glancing angle deposition.** *Journal of The Korean Physical Society* 53 (2008).
- [101] VAN POPTA, A. C., CHENG, J., SIT, J. C., AND BRETT, M. J. **Birefringence enhancement in annealed TiO₂ thin films.** *Journal of Applied Physics* 102, 1 (2007), 013517.
- [102] WOO, S.-H., AND HWANGBO, C. K. **Optical anisotropy of microstructure-controlled TiO₂ films fabricated by glancing angle deposition (glad).** *Journal of the Korean Physical Society* 48 (2006), 1199–1204.
- [103] DICE, G. D., BRETT, M. J., WANG, D., AND BURIK, J. M. **Fabrication and characterization of an electrically variable, nanospring based interferometer.** *Applied Physics Letters* 90, 25 (2007), 253101.

- [104] ALBRECHT, O., ZIEROLD, R., PATZIG, C., BACHMANN, J., STURM, C., RHEINLÄNDER, B., GRUNDMANN, M., GÖRLITZ, D., RAUSCHENBACH, B., AND NIELSCH, K. **Tubular magnetic nanostructures based on glancing angle deposited templates and atomic layer deposition.** *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 247 (2010), 1365–1371.
- [105] BEZUIDENHOUT, L., NAZEMIFARD, N., JEMERE, A., HARRISON, D., AND BRETT, M. **Microchannels filled with diverse micro- and nanostructures fabricated by glancing angle deposition.** *Lab on a chip* 11 (2011), 1671–8.
- [106] TEKI, R., DATTA, M. K., KRISHNAN, R., PARKER, T. C., LU, T.-M., KUMTA, P. N., AND KORATKAR, N. **Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries.** *Small* 5, 20 (2009), 2236–2242.
- [107] PARKINSON, M., KO, J., HALAJKO, A., SANGHVI, S., AND AMATUCCI, G. **Effect of vertically structured porosity on electrochemical performance of FeF₂ films for lithium batteries.** *Electrochimica Acta* 125 (2014), 71–82.
- [108] FLEISCHAUER, M., LI, J., AND BRETT, M. **Columnar thin films for three-dimensional microbatteries.** *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), A33–A36.
- [109] HE, Y., FAN, J., AND ZHAO, Y. **Engineering a well-aligned composition-graded CuSi nanorod array by an oblique angle codeposition technique.** *Crystal Growth Design* 10 (2010).
- [110] LIN, Y.-M., ABEL, P., FLAHERTY, D., WU, J., STEVENSON, K., HELLER, A., AND MULLINS, C. **Morphology dependence of the lithium storage capability and rate performance of amorphous TiO₂ electrodes.** *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2010).
- [111] HUANG, Z., HARRIS, K. D., AND BRETT, M. J. **Morphology control of nanotube arrays.** *Advanced Materials* 21, 29 (2009), 2983–2987.
- [112] SUN, J., TANG, K., YU, X., LI, H., AND HUANG, X. **Needle-like LiFePO₄ thin films prepared by an off-axis pulsed laser deposition technique.** *Thin Solid Films* 517 (2009), 2618–2622.
- [113] LEGRAND, C., DUPONT, L., TANG, K., LI, H., HUANG, X., AND BAUDRIN, E. **Structural and textural characterization of LiFePO₄ thin films prepared by pulsed laser deposition on Si substrates.** *Thin Solid Films* 518 (2010), 5447–5451.
- [114] RIDER, D., TUCKER, R., WORFOLK, B., KRAUSE, K., LALANY, A., BRETT, M., BURIK, J., AND HARRIS, K. **Indium tin oxide nanopillar electrodes in polymer/fullerene solar cells.** *Nanotechnology* 22 (2011), 085706.
- [115] WONG, M.-S., LEE, M.-F., CHEN, C.-L., AND HUANG, C.-H. **Vapor deposited sculptured nano-porous titania films by glancing angle deposition for efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells.** *Thin Solid Films* 519 (2010), 1717–1722.
- [116] LEEM, J. W., AND YU, J. S. **Glancing angle deposited ITO films for efficiency enhancement of a-Si :H/ μ c-Si :H tandem thin film solar cells.** *Optic Express* 19, S3 (2011), A258–A269.
- [117] LEEM, J. W., AND YU, J. **Influence of oblique-angle sputtered transparent conducting oxides on performance of Si-based thin film solar cells.** *Physica Status Solidi (a)* 208 (2011), 2220–2225.

- [118] YU, P., CHANG, C.-H., CHIU, C.-H., YANG, C.-S., YU, J.-C., KUO, H.-C., HSU, S.-H., AND CHANG, Y.-C. **Efficiency enhancement of GaAs photovoltaics employing antireflective indium tin oxide nanocolumns.** *Advanced Materials* 21, 16 (2009), 1618–1621.
- [119] CHANG, C. H., YU, P., AND YANG, C. S. **Broadband and omnidirectional antireflection from conductive indium-tin-oxide nanocolumns prepared by glancing-angle deposition with nitrogen.** *Applied Physics Letters* 94, 5 (2009), 051114.
- [120] POXSON, D., MEI LING, K., MONT, F., KIM, Y.-S., YAN, X., WELSER, R., SOOD, A., CHO, J., LIN, S. H., AND SCHUBERT, E. **High-performance antireflection coatings utilizing nanoporous layers.** *MRS Bulletin* 36 (2011).
- [121] STEELE, J. J., FITZPATRICK, G. A., AND BRETT, M. J. **Capacitive humidity sensors with high sensitivity and subsecond response times.** *IEEE Sensors Journal* 7, 6 (2007), 955–956.
- [122] STEELE, J. J., GOSPODYN, J. P., SIT, J. C., AND BRETT, M. J. **Impact of morphology on high-speed humidity sensor performance.** *IEEE Sensors Journal* 6, 1 (2006), 24–27.
- [123] STEELE, J., TASCHUK, M., AND BRETT, M. **Response time of nanostructured relative humidity sensors.** *Sensors and Actuators B : chemical* 140 (2009), 610–615.
- [124] BECKERS, N., TASCHUK, M., AND BRETT, M. **Selective room temperature nanostructured thin film alcohol sensor as a virtual sensor array.** *Sensors and Actuators B : Chemical* 176 (2013), 1096 – 1102.
- [125] BYUN, K., KIM, N.-H., LEEM, J. W., AND YU, J. **Enhanced surface plasmon resonance detection using porous ITO–gold hybrid substrates.** *Applied Physics B* 107 (2012), 803–808.
- [126] XU, X., YAZDI, M. A. P., SANCHEZ, J.-B., BILLARD, A., BERGER, F., AND MARTIN, N. **Exploiting the dodecane and ozone sensing capabilities of nanostructured tungsten oxide films.** *Sensors and Actuators B : Chemical* 266 (2018), 773 – 783.
- [127] YAO, K., TOOLE, R., BASNET, P., AND ZHAO, Y. **Highly sensitive double-layered nanorod array gas sensors prepared by oblique angle deposition.** *Applied Physics Letters* 104, 7 (2014), 073110.
- [128] DRISKELL, J. D., ZHU, Y., KIRKWOOD, C. D., ZHAO, Y., DLUHY, R. A., AND TRIPP, R. A. **Rapid and sensitive detection of rotavirus molecular signatures using surface enhanced Raman spectroscopy.** *Plos One* 5 (2010), 1–9.
- [129] HENNIGAN, S., DRISKELL, J., DLUHY, R., ZHAO, Y., TRIPP, R., WAITES, K., AND KRAUSE, D. **Detection of mycoplasma pneumoniae in simulated and true clinical throat swab specimens by nanorod array-surface-enhanced Raman spectroscopy.** *PloS one* 5 (2010).
- [130] WU, X., GAO, S., WANG, J.-S., WANG, H., HUANG, Y.-W., AND ZHAO, Y. **The surface-enhanced Raman spectra of aflatoxins : Spectral analysis, density functional theory calculation, detection and differentiation.** *Analyst* 137 (2012), 4226–4234.
- [131] ZHU, Y., DLUHY, R. A., AND ZHAO, Y. **Development of silver nanorod array based fiber optic probes for sers detection.** *Sensors and Actuators B : Chemical* 157, 1 (2011), 42 – 50.

- [132] CHEN, J., ABELL, J., HUANG, Y.-W., AND ZHAO, Y. **On-chip ultra-thin layer chromatography and surface enhanced Raman spectroscopy**. *Lab on a chip* 12 (2012), 3096–102.
- [133] MOTOHIRO, T., AND TAGA, Y. **Thin film retardation plate by oblique deposition**. *Applied Optics* 28, 13 (1989), 2466–2482.
- [134] JEN, Y.-J., LAKHTAKIA, A., YU, C.-W., LIN, C.-F., LIN, M.-J., WANG, S.-H., AND LAI, J.-R. **Biologically inspired achromatic waveplates for visible light**. *Nature communications* 2 (2011), 363.
- [135] VAN POPTA, A. C., VAN POPTA, K. R., SIT, J. C., AND BRETT, M. J. **Sidelobe suppression in chiral optical filters by apodization of the local form birefringence**. *Journal of the Optical Society of America A* 24, 10 (2007), 3140–3149.
- [136] HARRIS, K. D., VAN POPTA, A. C., SIT, J. C., BROER, D. J., AND BRETT, M. J. **A birefringent and transparent electrical conductor**. *Advanced Functional Materials* 18, 15 (2008), 2147–2153.
- [137] KENNEDY, S. R., AND BRETT, M. J. **Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition**. *Applied Optics* 42, 22 (2003), 4573–4579.
- [138] KAMINSKA, K., BROWN, T., BEYDAGHYAN, G., AND ROBBIE, K. **Vacuum evaporated porous silicon photonic interference filters**. *Applied Optics* 42, 20 (2003), 4212–4219.
- [139] KAMINSKA, K., AND ROBBIE, K. **Birefringent omnidirectional reflector**. *Applied Optics* 43, 7 (2004), 1570–1576.
- [140] HAWKEYE, M. M., AND BRETT, M. J. **Narrow bandpass optical filters fabricated with one-dimensionally periodic inhomogeneous thin films**. *Journal of Applied Physics* 100, 4 (2006), 044322.
- [141] JENSEN, M. O., AND BRETT, M. J. **Square spiral 3d photonic bandgap crystals at telecommunications frequencies**. *Optic Express* 13, 9 (2005), 3348–3354.
- [142] TOADER, O., AND JOHN, S. **Proposed square spiral microfabrication architecture for large three-dimensional photonic band gap crystals**. *Science* 292 (2001), 1133–5.
- [143] SUMMERS, M. A., AND BRETT, M. J. **Optimization of periodic column growth in glancing angle deposition for photonic crystal fabrication**. *Nanotechnology* 19, 41 (2008), 415203.
- [144] YE, D.-X., YANG, Z.-P., CHANG, A. S. P., BUR, J., LIN, S. Y., LU, T.-M., WANG, R. Z., AND JOHN, S. **Experimental realization of a well-controlled 3d silicon spiral photonic crystal**. *Journal of Physics D : Applied Physics* 40, 9 (2007), 2624–2628.
- [145] ROYER, D., AND DIEULESAINT, E. **Ondes élastiques dans les solides I : Propagation libre et guidée**. Masson, 1996.
- [146] RAYLEIGH, L. **On waves propagating along the plane surface of an elastic solid**. In *Proc. London Math. Soc.* (1885), vol. 7, pp. 4–11.
- [147] VIKTOROV, I. A. **Rayleigh and Lamb Waves, Physical Theory and Applications**. New York : Plenum Press, 1967.
- [148] ROYER, D., AND CLORENNÉ, D. **An improved approximation for the Rayleigh wave equation**. *Ultrasonics* 46, 1 (2007), 23 – 24.

- [149] ATHANASOPOULOS, G., PELEKIS, P., AND ANAGNOSTOPOULOS, G. **Effect of soil stiffness in the attenuation of Rayleigh-wave motions from field measurements.** *Soil Dynamics and Earthquake Engineering* 19 (2000), 277–288.
- [150] M.R. MELLOCH, R. G., AND PIERRET, R. **Conversion of seza to rayleigh waves in the ZnO-SiO₂-Si configuration.** *IEEE Trans. Ultrason. Symp.* 1 (1981), 765–768.
- [151] WEBER, A. H., WEISS, G. J., AND HUNKLINGER, S. **Comparison of rayleigh and seza wave modes in ZnO-SiO₂-Si structures.** *IEEE 1991 Ultrasonics Symposium*, (1991), 363–366 vol.1.
- [152] PHILIPPE JEAN CHARLES, K. **Etude et réalisation par lithographie électronique de dispositifs à ondes acoustiques de surface à structure multicouche : Des filtres pour la bande X aux capteurs de liquide.** PhD thesis, Université de Nancy, 2007.
- [153] ÜBERALL, H. **Surface waves in acoustics.** vol. 10 of *Physical Acoustics*. Academic Press, 1973, pp. 1 – 60.
- [154] XIA, J., MILLER, R. D., AND PARK, C. B. **Estimation of near-surface shear-wave velocity by inversion of rayleigh waves.** *Geophysics* 64, 3 (1999), 691–700.
- [155] DE CICCO, G., MORTEN, B., AND PRUDENZIATI, M. **Elastic surface wave devices based on piezoelectric thick-films.** *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on* 43 (1996), 73 – 77.
- [156] WHITE, R. M. **Surface elastic waves.** *Proceedings of the IEEE* 58, 8 (1970), 1238–1276.
- [157] MORGAN, D. **Surface acoustic wave devices and applications : 1. introductory review.** *Ultrasonics* 11, 3 (1973), 121 – 131.
- [158] MATTIOCCO, F., DIEULESAINT, E., AND ROYER, D. **PVF₂ transducers for Rayleigh waves.** *Electronics Letters* 16, 7 (1980), 250–251.
- [159] WHITE, R. M. **Generation of elastic waves by transient surface heating.** *Journal of Applied Physics* 34, 12 (1963), 3559–3567.
- [160] MONCHALIN, J. **Laser-ultrasonics : From the laboratory to industry.** *AIP Conference Proceedings* 700, 1 (2004), 3–31.
- [161] J DAVIES, S., EDWARDS, C., S TAYLOR, G., AND PALMER, S. **Laser-generated ultrasound : Its properties, mechanisms and multivarious applications.** *Journal of Physics D : Applied Physics* 26 (1999), 329.
- [162] READY, J. F. **Effects of High-Power Laser Radiation.** Academic, New York, 1971.
- [163] MINIACI, M., MARZANI, A., TESTONI, N., AND DE MARCHI, L. **Complete band gaps in a polyvinyl chloride (pvc) phononic plate with cross-like holes : numerical design and experimental verification.** *Ultrasonics* 56 (2015), 251–259.
- [164] BENCHABANE, S., KHELIF, A., RAUCH, J.-Y., ROBERT, L., AND LAUDE, V. **Evidence for complete surface wave band gap in a piezoelectric phononic crystal.** *Physical Review E* 73, 6 (2006), 065601.
- [165] HEMON, S., AKJOUJ, A., SOLTANI, A., PENNEC, Y., HASSOUANI, Y. E., TALBI, A., MORTET, V., AND DJAFARI-ROUHANI, B. **Hypersonic band gap in an aln-tin bilayer phononic crystal slab.** *Applied Physics Letters* 104, 6 (2014), 063101.
- [166] ROYER, D., AND DIEULESAINT, E. **Optical probing of the mechanical impulse response of a transducer.** *Applied Physics Letters* 49, 17 (1986), 1056–1058.

- [167] THOMSEN, C., STRAIT, J., VARDENY, Z., MARIS, H. J., TAUC, J., AND HAUSER, J. **Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses.** *Physical Review Letters* 53, 10 (1984), 989.
- [168] DUCOUSO, M., DEHOUX, T., AUDOIN, B., ZOUANI, O., CHOLLET, C., AND DURRIEU, M.-C. **Picosecond ultrasonics in single cells : Interface step motion for thin animal cells and Brillouin scattering for thick vegetal cells.** *Journal of Physics : Conference Series* 269 (2011), 012024.
- [169] PERRIN, B., BONELLO, B., JEANNET, J.-C., AND ROMATET, E. **Picosecond ultrasonics study of metallic multilayers.** *Physica B : Condensed Matter* 219-220 (1996), 681 – 683. Phonons 95.
- [170] LI, T.-C., PU, N.-W., LWO, B.-J., KAO, C.-H., AND HU, L.-J. **A study on thin film microstructure and its effects on acoustic film velocity through picosecond ultrasonics technique.** *MRS Proceedings* 833 (2011).
- [171] ANTONELLI, G., MARIS, H., MALHOTRA, S., AND HARPER, J. **Picosecond ultrasonics study of the vibrational modes of a nanostructure.** *Journal of Applied Physics* 91 (2002), 3261–3267.
- [172] ROSSIGNOL, C., CHIGAREV, N., DUCOUSO, M., AUDOIN, B., FORGET, G., GUILLEMOT, F., AND DURRIEU, M.-C. **In vitro picosecond ultrasonics in a single cell.** *Applied Physics Letters* 93 (2008), 123901–123901.
- [173] CLORENNEC, D., ROYER, D., AND WALASZEK, H. **Nondestructive evaluation of cylindrical parts using laser ultrasonics.** *Ultrasonics* 40 (2002), 783–9.
- [174] ROSSIGNOL, C., PERRIN, B., LABORDE, S., VANDENBULCKE, L., DE BARROS, M. I., AND DJEMIA, P. **Nondestructive evaluation of micrometric diamond films with an interferometric picosecond ultrasonics technique.** *Journal of Applied Physics* 95, 8 (2004), 4157–4162.
- [175] QIU, T., AND TIEN, C. **Short-pulse laser heating on metals.** *International Journal of Heat and Mass Transfer* 35, 3 (1992), 719 – 726.
- [176] MICHEL, H. **Imagerie pompe-sonde femtoseconde : application à l'étude thermique de nanomatériaux pour la microélectronique.** PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [177] EZZAHRI, Y., GRAUBY, S., RAMPNOUX, J.-M., MICHEL, H., PERNOT, G., CLAEYS, W., DILHAIRE, S., ROSSIGNOL, C., ZENG, G., AND SHAKOURI, A. **Coherent phonons in Si/ Si Ge superlattices.** *Physical review. B* 75, 19 (2007), 195309.
- [178] CAHILL, D. G., GOODSON, K., AND MAJUMDAR, A. **Thermometry and thermal transport in micro/nanoscale solid-state devices and structures.** *Journal of Heat Transfer* 124, 2 (2002), 223–241.
- [179] BARTELS, A., HUDERT, F., JANKE, C., DEKORSY, T., AND KÖHLER, K. **Femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy at kiloHertz-scan-rates over nanosecond-time-delays without mechanical delay line.** *Applied Physics Letters* 88, 4 (2006), 041117.
- [180] DODANE, G. **Plateforme d'instrumentation femtoseconde à haute résolution.** PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2015.
- [181] DILHAIRE, S., PERNOT, G., CALBRIS, G., RAMPNOUX, J.-M., AND GRAUBY, S. **Heterodyne picosecond thermoreflectance applied to nanoscale thermal metrology.** *Applied Physics Letters* 110, 11 (2011), 114314.

- [182] ELZINGA, P. A., KNEISLER, R. J., LYTLE, F. E., JIANG, Y., KING, G. B., AND LAURENDEAU, N. M. **Pump/probe method for fast analysis of visible spectral signatures utilizing asynchronous optical sampling.** *Applied Optics* 26, 19 (1987), 4303–4309.
- [183] PARK, I. K., AND PARK, T. S. **Thickness measurement of aluminum thin film using dispersion characteristic of surface acoustic wave.** *Proceedings of the 8th International Conference on Sensing Technology* (2014).
- [184] MADOU, M. **Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization, Second Edition.** Taylor & Francis, 2002.
- [185] ORPHANOS, Y., KOSMA, K., KASELOURIS, E., VAINOS, N., DIMITRIOU, V., BAKAREZOS, M., TATARAKIS, M., AND PAPADOGIANNIS, N. **Integrated nanosecond laser full-field imaging for femtosecond laser-generated surface acoustic waves in metal film-glass substrate multilayer materials.** *Applied Physics A* 125 (2019), 269.
- [186] SUGAWARA, Y., WRIGHT, O. B., AND MATSUDA, O. **Real-time imaging of surface acoustic waves in thin films and microstructures on opaque substrates (invited).** *Review of Scientific Instruments* 74, 1 (2003), 519–522.
- [187] SAITO, T., MATSUDA, O., TOMODA, M., AND WRIGHT, O. **Imaging gigahertz surface acoustic waves through the photoelastic effect.** *Journal of the Optical Society of America B* 27 (2010), 2632–2638.
- [188] SALENBIEN, R., CÔTE, R., GOOSSENS, J., LIMAYE, P., LABIE, R., AND GLORIEUX, C. **Laser-based surface acoustic wave dispersion spectroscopy for extraction of thicknesses, depth, and elastic parameters of a subsurface layer : Feasibility study on intermetallic layer structure in integrated circuit solder joint.** *Journal of Applied Physics* 109, 9 (2011), 093104.
- [189] MURRAY, T. W., KRISHNASWAMY, S., AND ACHENBACH, J. D. **Laser generation of ultrasound in films and coatings.** *Applied Physics Letters* 74, 23 (1999), 3561–3563.
- [190] ANDERS, A. **A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching.** *Thin Solid Films* 518 (2010), 4087–4090.
- [191] MESSIER, R., GIRI, A. P., AND ROY, R. A. **Revised structure zone model for thin film physical structure.** *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2, 2 (1984), 500–503.
- [192] MUKHERJEE, S., AND GALL, D. **Structure zone model for extreme shadowing conditions.** *Thin Solid Films* 527 (2013), 158 – 163.
- [193] DRECHSLER, M., BLACKFORD, B., PUTNAM, A., AND JERICHO, M. **A measurement of a surface self-diffusion coefficient by scanning tunneling microscopy.** *Le Journal de Physique Colloques* 50 (1989).
- [194] PIQUET, A., ROUX, H., BINH, V. T., UZAN, R., AND DRECHSLER, M. **Une détermination du coefficient d'auto-diffusion de surface avec des pointes à émission de champ (tungstène).** *Surface Science* 44, 2 (1974), 575 – 584.
- [195] MASON, W. P. **Physical acoustics : Principles and methods.** Academic Press, 1964.
- [196] BUBENDORFF, J., GARREAU, G., ZABROCKI, S., BERLING, D., JAAFAR, R., HAJJAR, S., AHMED, M., AND PIRRI, C. **Nanostructuring of Fe films by oblique**

- incidence deposition on a FeSi₂ template onto Si(111) : Growth, morphology, structure and faceting.** *Surface Science* 603 (2009), 373–379.
- [197] BACKHOLM, M., FOSS, M., AND NORDLUND, K. **Roughness scaling in titanium thin films : A three-dimensional molecular dynamics study of rotational and static glancing angle deposition.** *Applied Surface Science* 268 (2013), 270 – 273.
- [198] GRÜNER, C., LIEDTKE, S., BAUER, J., MAYR, S. G., AND RAUSCHENBACH, B. **Morphology of thin films formed by oblique physical vapor deposition.** *ACS Applied Nano Materials* 1, 3 (2018), 1370–1376.
- [199] COFFY, E. **Investigation de la dispersion des ondes élastiques dans les milieux micro-structurés : applications aux poutres phononiques.** PhD thesis. Université Bourgogne Franche-Comté (2017).
- [200] BIOT, M. A. **Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. i. low-frequency range.** *The Journal of the Acoustical Society of America* 28, 2 (1956), 168–178.
- [201] DA FONSECA, R. J. M., SAUREL, J. M., FOUCHARAN, A., CAMASSEL, J., MASSONE, E., TALIERCIO, T., AND BOUMAIZA, Y. **Acoustic investigation of porous silicon layers.** *Journal of Materials Science* 30, 1 (1995), 35–39.
- [202] ALIEV, G. N., GOLLER, B., AND SNOW, P. A. **Elastic properties of porous silicon studied by acoustic transmission spectroscopy.** *Journal of Applied Physics* 110, 4 (2011), 043534.
- [203] REINHARDT, A., AND SNOW, P. **Theoretical study of acoustic band-gap structures made of porous silicon.** *Physica Status Solidi (A)* 204 (2007), 1528 – 1535.
- [204] ALVAREZ, R., GARCIA-MARTIN, J. M., GARCIA-VALENZUELA, A., MACIAS-MONTERO, M., FERRER, F. J., SANTISO, J., RICO, V., COTRINO, J., GONZALEZ-ELIPE, A. R., AND PALMERO, A. **Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles.** *Journal of Physics D : Applied Physics* 49, 4 (2015), 045303.
- [205] OTITI, T., NIKLASSON, G., SVEDLINDH, P., AND GRANQVIST, C. **Anisotropic optical, magnetic, and electrical properties of obliquely evaporated ni films.** *Thin Solid Films* 307, 1 (1997), 245 – 249.
- [206] TANG, F., LIU, D.-L., YE, D.-X., ZHAO, Y.-P., LU, T.-M., WANG, G.-C., AND VIJAYARAGHAVAN, A. **Magnetic properties of co nanocolumns fabricated by oblique-angle deposition.** *Journal of Applied Physics* 93, 7 (2003), 4194–4200.
- [207] ELBEAINOU, R. **Relations structure – propriétés de conduction dans des films W-Cu nano-structurés.** PhD thesis, Université Bourgogne Franche-Comté (2019).
- [208] CHARGUI, A., EL BEAINOU, R., MOSSET, A., EUPHRASIE, S., POTIN, V., VAIRAC, P., AND MARTIN, N. **Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films.** *Nanomaterials* 10, 1 (2020).
- [209] KARABACAK, T., SINGH, J. P., ZHAO, Y.-P., WANG, G.-C., AND LU, T.-M. **Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns.** *Physical review B* 68 (2003), 125408.
- [210] MUKHERJEE, S., AND GALL, D. **Power law scaling during physical vapor deposition under extreme shadowing conditions.** *Journal of Applied Physics* 107 (2010).

- [211] AMASSIAN, A., KAMINSKA, K., SUZUKI, M., MARTINU, L., AND ROBBIE, K. **Onset of shadowing-dominated growth in glancing angle deposition.** *Applied Physics Letters* 91, 17 (2007), 173114.
- [212] KRAUSE, K., TASCHUK, M., HARRIS, K., RIDER, D., WAKEFIELD, N., SIT, J., BURIK, J., THOMMES, M., AND BRETT, M. **Surface area characterization of obliquely deposited metal oxide nanostructured thin films.** *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (2009), 4368–76.
- [213] VÜLLERS, F., AND SPOLENAK, R. **Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films : A comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties.** *Thin Solid Films* 577 (2015), 26–34.
- [214] WESTWOOD, W. D. **Calculation of deposition rates in diode sputtering systems.** *Journal of Vacuum Science and Technology* 15, 1 (1978), 1–9.
- [215] LIANG, H., GENG, X., LI, W., PANEPINTO, A., THIRY, D., CHEN, M., AND SNYDERS, R. **Experimental and modeling study of the fabrication of Mg nanostructured films by magnetron sputtering combined with glancing angle deposition.** *Coatings* 9 (2019), 361.
- [216] SIAD, A., BESNARD, A., NOUVEAU, C., AND JACQUET, P. **Critical angles in dc magnetron glancing thin films.** *Vacuum* 131 (2016), 305 – 311.
- [217] SAMUKAWA, S., HORI, M., RAUF, S., TACHIBANA, K., BRUGGEMAN, P., KROESEN, G., WHITEHEAD, J. C., MURPHY, A. B., GUTSOL, A. F., STARIKOVSKAIA, S., KORTSHAGEN, U., BOEUF, J.-P., SOMMERER, T. J., KUSHNER, M. J., CZARNETZKI, U., AND MASON, N. **The 2012 plasma roadmap.** *Journal of Physics D : Applied Physics* 45, 25 (2012).
- [218] SUZUKI, M. **Practical applications of thin films nanostructured by shadowing growth.** *Journal of Nanophotonics* 7 (2012).
- [219] KHARE, C., FECHNER, R., BAUER, J., WEISE, M., AND RAUSCHENBACH, B. **Glancing angle deposition of Ge nanorod arrays on Si patterned substrates.** *Journal of Vacuum Science & Technology A* 29, 4 (2011), 041503.
- [220] CASTRO, M., GAGO, R., VAZQUEZ, L., MUÑOZ-GARCIA, J., AND CUERNO, R. **Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation.** *Physical review B* 86 (2012), 214107.
- [221] GARCÍA-VALENZUELA, A., MUÑOZ-PIÑA, S., ALCALA, G., ALVAREZ, R., LACROIX, B., SANTOS, A., CUEVAS-MARAVAR, J., RICO, V., GAGO, R., VÁZQUEZ, L., COTRINO, J., GONZALEZ-ELIPE, A., AND PALMERO, A. **Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles.** *Plasma Processes and Polymers* 16 (11 2018), e1800135.
- [222] GARCÍA-VALENZUELA, A. **Control nanoestructural en capas y multicapas porosas mediante pulverización catódica : procesado y aplicaciones.** PhD thesis, 2019.
- [223] GARCÍA-VALENZUELA, A., LOPEZ-SANTOS, C., ALVAREZ, R., RICO, V., COTRINO, J., GONZALEZ-ELIPE, A. R., AND PALMERO, A. **Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering.** *Nanotechnology* 28, 46 (2017), 465605.
- [224] MOORE, A. L., AND SHI, L. **Emerging challenges and materials for thermal management of electronics.** *Materials Today* 17, 4 (2014), 163 – 174.

- [225] JIJI, L. M. **Heat Conduction**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [226] KARL, J. **Transferts aux petites échelles : application au rayonnement thermique, aux forces de Casimir et à la conduction thermique**. PhD thesis, Université de Poitiers, 2006.
- [227] CHAPUIS, P.-O., REVELLIN, R., AND VAILLON, R. **Transferts thermiques aux petites échelles (chap. 9)**. In *Transferts Thermiques : Initiation et Approfondissement*. Lavoisier, 2015, pp. 569–700.
- [228] RUF, T., HENN, R., ASEN-PALMER, M., GMELIN, E., POHL, H., DEVPATYCH, G., AND SENNIKOV, P. **Erratum to "thermal conductivity of isotopically enriched silicon" [solid state communications, 115 (2000) 243–247]**. *Solid State Communications*, v.127, 257-257 127 (2003).
- [229] WEI, L., KUO, P. K., THOMAS, R. L., ANTHONY, T. R., AND BANHOLZER, W. F. **Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond**. *Physical Review Letters* 70 (1993), 3764–3767.
- [230] MORELLI, D. T., AND MEISNER, G. P. **Low temperature properties of the filled skutterudite cefe4sb12**. *Journal of Applied Physics* 77, 8 (1995), 3777–3781.
- [231] LAMBERTON, G., BHATTACHARYA, S., LITTLETON, R., KAESER, M., TEDSTROM, R., TRITT, T., YANG, J., AND NOLAS, G. **High figure of merit in Eu-filled CoSb₃-based skutterudites**. *Applied Physics Letters* 80 (2002), 598–600.
- [232] PARKER, W. J., JENKINS, R. J., BUTLER, C. P., AND ABBOTT, G. L. **Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity**. *Journal of Applied Physics* 32, 9 (1961), 1679–1684.
- [233] HORST, C., TETSUYA, S., AND LESLIE, S. **Springer Handbook of Materials Measurement Methods**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [234] HORST, C., TETSUYA, S., AND LESLIE, S. **Springer Handbook of Metrology and Testing, 2nd ed.** Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [235] TAYLOR, R., GEMBAROVIC, J., AND MAGLIC, K. **Thermal Diffusivity by the Laser Flash Technique**. 2002.
- [236] HAY, B., FILTZ, J. R., HAMEURY, J., AND RONGIONE, L. **Uncertainty of thermal diffusivity measurements by laser flash method**. *International Journal of Thermophysics* 26, 6 (2005), 1883–1898.
- [237] VOZAR, L., AND HOHENAUER, W. **Uncertainty of thermal diffusivity measurements using the laser flash method**. *International Journal of Thermophysics* 26 (2005), 1899–1915.
- [238] PIWONSKI, T., PIERŚCIŃSKA, D., SZYMAŃSKI, M., OCHALSKI, T., AND BUGAJSKI, M. **Thermoreflectance study of temperature distribution on the semiconductor laser mirrors**. *Optica Applicata* 35 (2005).
- [239] WEAVER, J. H., LYNCH, D. W., CULP, C. H., AND ROSEI, R. **Thermoreflectance of V, Nb, and paramagnetic Cr**. *Physical review B* 14 (1976), 459–463.
- [240] WEAVER, J., OLSON, C., LYNCH, D., AND PIANCENTINI, M. **Thermoreflectance of Mo from 0.5 to 35 eV**. *Solid State Communications* 16 (1975), 163 – 166.
- [241] DILHAIRE, S., GRAUBY, S., AND CLAEYS, W. **Calibration procedure for temperature measurements by thermoreflectance under high magnification conditions**. *Applied Physics Letters* 84 (2004), 822 – 824.

- [242] PERNOT, G. **Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermorélectance pompe-sonde asynchrone**. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2010.
- [243] PATIÑO, L. **Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation**. PhD thesis, 2004, Université de Bordeaux 1.
- [244] ZAWILSKI, B., LITTLETON, IV, POPE, A., AND TRITT, T. **Parallel thermal conductance technique for measuring thermal conductivity of smaller thermoelectric materials**. Eighteenth International Conference on Thermoelectrics (1999), 421-423.
- [245] GILLE, P. **Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermorélectance pompe-sonde asynchrone : application à l'étude du transport des phonons dans les super-réseaux**. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2010.
- [246] TRITT, T. M. **Measurement and characterization techniques for thermoelectric materials**. *MRS Proceedings* 478 (1997), 25.
- [247] ZHAO, D., QIAN, X., GU, X., JAJJA, S., AND YANG, R. **Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials**. *Journal of Electronic Packaging* 138 (2016).
- [248] WILLIAMS, C. C., AND WICKRAMASINGHE, H. K. **Scanning thermal profiler**. *Applied Physics Letters* 49, 23 (1986), 1587–1589.
- [249] FLORESCU, D. I., MOUROKH, L., POLLAK, F. H., LOOK, D. C., CANTWELL, G., AND LI, X. **High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001)**. *Journal of Applied Physics* 91, 2 (2002).
- [250] PAILHÈS, S., EUCHNER, H., GIORDANO, V. M., DEBORD, R., ASSY, A., GOMÈS, S., BOSAK, A., MACHON, D., PASCHEN, S., AND DE BOISSIEU, M. **Localization of propagative phonons in a perfectly crystalline solid**. *Physical Review Letters* 113 (2014), 025506.
- [251] GOMÈS, S., DAVID, L., LYSENKO, V., DESCAMPS-MANDINE, A., NYCHYPORUK, T., AND RAYNAUD, M. **Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films**. *Journal of Physics D : Applied Physics* 40 (2007), 6677.
- [252] CALLARD, S., TALLARIDA, G., BORGHESI, A., AND ZANOTTI, L. **Thermal conductivity of SiO₂ films by scanning thermal microscopy**. *Journal of Non-Crystalline Solids* 245, 1 (1999), 203 – 209.
- [253] JUSZCZYK, J., KAŹMIERCZAK-BAŁATA, A., FIREK, P., AND BODZENTA, J. **Measuring thermal conductivity of thin films by scanning thermal microscopy combined with thermal spreading resistance analysis**. *Ultramicroscopy* 175 (2017), 81 – 86.
- [254] JÓŹWIĄK, G., WIELGOSZEWSKI, G., GOTSZALK, T., AND KEPIŃSKI, L. **Thermal mapping of a scanning thermal microscopy tip**. *Ultramicroscopy* 133 (2013), 80 – 87.
- [255] VOLZ, S., FENG, X., FUENTES, C., GUÉRIN, P., AND JAOUEN, M. **Thermal conductivity measurements of thin amorphous silicon films by scanning thermal microscopy**. *International Journal of Thermophysics* 23 (2002), 1645–1657.

- [256] ZHANG, Y., CASTILLO, E. E., MEHTA, R. J., RAMANATH, G., AND BORCA-TASCIUC, T. **A noncontact thermal microprobe for local thermal conductivity measurement.** *Review of Scientific Instruments* 82, 2 (2011), 024902.
- [257] MAJUMDAR, A. **Scanning thermal microscopy.** *Annual Review of Materials Science* 29, 1 (1999), 505–585.
- [258] GOMÈS, S., ASSY, A., AND CHAPUIS, P. O. **Scanning thermal microscopy : A review.** *Physica Status Solidi* 212, 3 (2015), 477–494.
- [259] LEFÈVRE, S., SAULNIER, J.-B., FUENTES, C., AND VOLZ, S. **Probe calibration of the scanning thermal microscope in the ac mode.** *Superlattices and Microstructures* 35, 3 (2004), 283 – 288. Eurotherm 75 'Microscale Heat Transfer 2'.
- [260] CAHILL, D. G., AND POHL, R. O. **Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau.** *Physical review B* 35 (1987), 4067–4073.
- [261] CAHILL, D., E. FISCHER, H., KLITSNER, T., T. SWARTZ, E., AND POHL, R. **Thermal conductivity of thin film measurements and understanding.** *Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 7 (1989), 1259 – 1266.
- [262] CHEN, G., ZHOU, S., YAO, D.-J., KIM, C.-J., ZHENG, X., LIU, Z., AND WANG, K. **Heat conduction in alloy-based superlattices.** *XVII International Conference on Thermoelectrics* (1998), 202 – 205.
- [263] LEE, S.-M., AND CAHILL, D. G. **Heat transport in thin dielectric films.** *Journal of Applied Physics* 81, 6 (1997), 2590–2595.
- [264] BORCA-TASCIUC, T., KUMAR, A. R., AND CHEN, G. **Data reduction in 3ω method for thin-film thermal conductivity determination.** *Review of Scientific Instruments* 72, 4 (2001), 2139–2147.
- [265] GESELE, G., LINSMEIER, J., DRACH, V., FRICKE, J., AND ARENS-FISCHER, R. **Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon.** *Journal of Physics D : Applied Physics* 30, 21 (1997), 2911–2916.
- [266] HU, X., A. PADILLA, A., XU, J., S FISHER, T., AND GOODSON, K. **3ω measurements of vertically oriented carbon nanotubes on silicon.** *Birck and NCN Publications* 128 (2006).
- [267] JU, Y., KURABAYASHI, K., AND GOODSON, K. **Thermal characterization of anisotropic thin dielectric films using harmonic joule heating.** *Thin Solid Films* 339, 1 (1999), 160 – 164.
- [268] TERMENTZIDIS, K. **Thermal conductivity anisotropy in nanostructures and nanostructured materials.** *Journal of Physics D : Applied Physics* 51, 9 (2018), 094003.
- [269] BOGNER, M., HOFER, A., BENSTETTER, G., GRUBER, H., AND FU, R. Y. **Differential 3ω method for measuring thermal conductivity of AlN and Si₃N₄ thin films.** *Thin Solid Films* 591 (2015), 267 – 270.
- [270] ZONG, Z.-X., QIU, Z.-J., ZHANG, S.-L., STREITER, R., AND LIU, R. **A generalized 3ω method for extraction of thermal conductivity in thin films.** *Journal of Applied Physics* 109 (2011).
- [271] UENO, R., YESILKOY, F., BRUGGER, J., AND KIM, B. **Thermal analysis, design and fabrication of microfluidic device with local temperature controls.** *The 7th Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies, Korea* (2014), 105.

- [272] CARSLAW, H., AND JAEGER, J. **Conduction of Heat in Solids**. Oxford : Clarendon Press, 1959.
- [273] DALTON, M., NADALINI, R., CELOTTI, L., SOLYGA, M., BERTHON-FABRY, S., HILDENBRAND, C., OCHOA, M., DURAES, L., MAIA, A., RATKE, L., MILOW, B., AND LASKOWSKI, J. **The 3 omega transient line method for thermal characterization of superinsulator materials developed for spacecraft thermal control**. In *65th International Astronautical Congress* (2014).
- [274] MOON, I. K., JEONG, Y. H., AND KWUN, S. I. **The 3 ω technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid**. *Review of Scientific Instruments* 67, 1 (1996), 29–35.
- [275] DUQUESNE, J.-Y., FOURNIER, D., AND FRÉTIGNY, C. **Analytical solutions of the heat diffusion equation for 3 method geometry**. *Journal of Applied Physics* 108, 8 (2010), 086104.
- [276] CAHILL, D. G. **Erratum : “thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the 3 ω method” [rev. sci. instrum. 61, 802 (1990)]**. *Review of Scientific Instruments* 73, 10 (2002), 3701–3701.
- [277] TRITT, T. M. **Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications**. Plenum publishers, New York, 2004.
- [278] DAMES, C. **Measuring the thermal conductivity of thin films : 3 omega and related electrothermal methods**. *Annual Review of Heat Transfer* 16 (2013).
- [279] JARAMILLO FERNANDEZ, J., ORDONEZ-MIRANDA, J., OLLIER, E., AND VOLZ, S. **Tunable thermal conductivity of polycrystalline AlN thin films by structural inhomogeneity and interfacial oxidation**. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), 8125–8137.
- [280] SCHMIDL, G., DELLITH, J., KESSLER, E., AND SCHINKEL, U. **The influence of deposition parameters on Ti/Pt film growth by confocal sputtering and the temperature dependent resistance behavior using SiO_x and Al₂O₃ substrates**. *Applied Surface Science* 313 (2014), 267 – 275.
- [281] MEYSAM, Z., AHANGARANI, S., AND MARYAM, Z. **Properties of silicon dioxide film deposited by pecvd at low temperature/pressure**. *Metallurgical and Materials Engineering* 20 (2014), 89–96.
- [282] JACQUOT, A. **Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques**. PhD thesis. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [283] GAUTHIER, S. **Caractérisation thermique de la matière par la méthode 3 ω** . PhD thesis. Université Montpellier II, 2013.
- [284] BIRGE, N. O., DIXON, P. K., AND MENON, N. **Specific heat spectroscopy : Origins, status and applications of the 3 ω method**. *Thermochimica Acta* 304-305 (1997), 51 – 66.
- [285] LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press/Taylor and Francis, 2004.
- [286] HULL, R. **Properties of Crystalline Silicon**. London : INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1990.
- [287] DE BONNAULT, S. **Conception, fabrication et caractérisation d’un biocapteur SPR à base de guides d’ondes photoniques sur substrat de verre**. PhD thesis, 2006. Université Grenoble Alpes et Université de Sherbrooke.

- [288] HARTUNG, D., GATHER, F., AND KLAR, P. J. **Comparison of different methods for measuring thermal conductivities.** *AIP Conference Proceedings* 1449, 1 (2012), 381–384.
- [289] YAMANE, T., NAGAI, N., KATAYAMA, S.-I., AND TODOKI, M. **Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 3ω method.** *Journal of Applied Physics* 91, 12 (2002), 9772–9776.
- [290] GRIFFIN, A. J., BROTZEN, F. R., AND LOOS, P. J. **Effect of thickness on the transverse thermal conductivity of thin dielectric films.** *Journal of Applied Physics* 75, 8 (1994), 3761–3764.
- [291] RICHARDSON, C., AND SPICER, J. **Characterization of heat-treated tungsten thin films using picosecond duration thermoelastic transients.** *Optics and Lasers in Engineering* 40, 4 (2003), 379 – 391.
- [292] MARTAN, J., SEMMAR, N., BOULMER-LEBORGNE, C., PLANTIN, P., AND MENN, E. **Thermal characterization of tungsten thin films by pulsed photothermal radiometry.** *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* 10 (2006), 333–344.
- [293] LI-DAN, Z., SUN, F., ZHU, J., YU-HUA, L., AND CHAO-HONG, G. **Nano-metal film thermal conductivity measurement by using the femtosecond laser pump and probe method.** *Chinese Physics Letters* 29 (2012), 066301.
- [294] HOSTETLER, J., SMITH, A., AND NORRIS, P. **Thin-film thermal conductivity and thickness measurements using picosecond ultrasonics.** *Microscale Thermophysical Engineering* 1 (1997), 237–244.
- [295] RIVIÈRE, L. **Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent.** PhD thesis, 2016. Université de Toulouse 3 Paul Sabatier.
- [296] CAHILL, D. G., BRAUN, P. V., CHEN, G., CLARKE, D. R., FAN, S., GOODSON, K. E., KEBLINSKI, P., KING, W. P., MAHAN, G. D., MAJUMDAR, A., MARIS, H. J., PHILLPOT, S. R., POP, E., AND SHI, L. **Nanoscale thermal transport. ii. 2003–2012.** *Applied Physics Reviews* 1, 1 (2014), 011305.
- [297] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.** John Wiley and Sons, Inc, 1976.
- [298] FRANZ, R., AND WIEDEMANN, G. **Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle.** *Annalen der Physik* 165, 8 (1853), 497–531.
- [299] TANATAR, M., PAGLIONE, J., PETROVIC, C., AND TAILLEFER, L. **Anisotropic violation of the wiedemann-franz law at a quantum critical point.** *Science (New York, N.Y.)* 316 (2007), 1320–2.
- [300] KUO, P., AUNER, G., AND WU, Z. **Microstructure and thermal conductivity of epitaxial AlN thin films.** *Thin Solid Films* 253, 1 (1994), 223 – 227.
- [301] SLACK, G. A., TANZILLI, R., POHL, R., AND VANDERSANDE, J. **The intrinsic thermal conductivity of AlN.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 48, 7 (1987), 641 – 647.
- [302] PAN, T. S., ZHANG, Y., HUANG, J., ZENG, B., HONG, D. H., WANG, S. L., ZENG, H. Z., GAO, M., HUANG, W., AND LIN, Y. **Enhanced thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride thin films by optimizing the interface structure.** *Journal of Applied Physics* 112, 4 (2012), 044905.

- [303] LEE, S. H., KWON, S. Y., AND HAM, H. J. **Thermal conductivity of tungsten–copper composites**. *Thermochimica Acta* 542 (2012), 2–5. 11th Symposium of the Korean Society of Thermophysical Properties.
- [304] KURABAYASHI, K., ASHEGHI, M., TOUZELBAEV, M., AND GOODSON, K. E. **Measurement of the thermal conductivity anisotropy in polyimide films**. *Journal of Microelectromechanical Systems* 8 (1991), 180–191.
- [305] KIM, J. H., FELDMAN, A., AND NOVOTNY, D. **Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness**. *Journal of Applied Physics* 86, 7 (1999), 3959–3963.
- [306] VERHOEVEN, H., BOETTGER, E., FLÖTER, A., REISS, H., AND ZACHAI, R. **Thermal resistance and electrical insulation of thin low-temperature-deposited diamond films**. *Diamond and Related Materials* 6, 2 (1997), 298–302.
- [307] CHOI, S. R., KIM, D., CHOA, S.-H., LEE, S.-H., AND KIM, J.-K. **Thermal conductivity of AlN and SiC thin films**. *International Journal of Thermophysics* 27, 3 (2006), 896–905.
- [308] ANTONELLI, G. A., PERRIN, B., DALY, B. C., AND CAHILL, D. G. **Characterization of mechanical and thermal properties using ultrafast optical metrology**. *MRS Bulletin* 31, 8 (2006), 607–613.
- [309] SHUKLA, N. C., LIAO, H.-H., ABIADÉ, J. T., LIU, F., LIAW, P. K., AND HUXTABLE, S. T. **Thermal conductivity and interface thermal conductance of amorphous and crystalline $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$ alloys with a Y_2O_3 coating**. *Applied Physics Letters* 94 (2009), 081912.
- [310] BONELLO, B., PERRIN, B., AND ROSSIGNOL, C. **Photothermal properties of bulk and layered materials by the picosecond acoustics technique**. *Journal of Applied Physics* 83, 6 (1998), 3081–3088.
- [311] JIANG, P., QIAN, X., AND YANG, R. **Time-domain thermoreflectance (tdtr) measurements of anisotropic thermal conductivity using a variable spot size approach**. *Review of Scientific Instruments* 88 (2017), 074901.
- [312] KANG, H.-K. **Thermal properties of plasma-sprayed tungsten deposits**. *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004), 1–4.
- [313] BROTZEN, F., LOOS, P., AND BRADY, D. **Thermal conductivity of thin SiO_2 films**. *Thin Solid Films* 207, 1 (1992), 197–201.
- [314] ORAIN, S., SCUDELLER, Y., AND BROUSSE, T. **Mesure de la conductivité thermique des couches minces d'oxyde**. *Revue de Métallurgie Paris* 96, 5 (1999), 667–676.
- [315] KOH, Y. K., SINGER, S. L., KIM, W., ZIDE, J. M. O., LU, H., CAHILL, D. G., MAJUMDAR, A., AND GOSSARD, A. C. **Comparison of the 3ω method and time-domain thermoreflectance for measurements of the cross-plane thermal conductivity of epitaxial semiconductors**. *Journal of Applied Physics* 105, 5 (2009), 054303.
- [316] LI, M., KANG, J. S., AND HU, Y. **Anisotropic thermal conductivity measurement using a new asymmetric-beam time-domain thermoreflectance (ab-tdtr) method**. *Review of Scientific Instruments* 89, 8 (2018), 084901.
- [317] HARRIS, K., SIT, J., AND BRETT, M. **Fabrication and optical characterization of template-constructed thin films with chiral nanostructure**. *Nanotechnology, IEEE Transactions on* 1 (2002), 122–128.

