

Microscopie thermique à sonde locale : Etalonnages, protocoles de mesure et applications quantitatives sur des matériaux nanostructurés

Eloise Guen

► To cite this version:

Eloise Guen. Microscopie thermique à sonde locale : Etalonnages, protocoles de mesure et applications quantitatives sur des matériaux nanostructurés. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEI003 . tel-03078527

HAL Id: tel-03078527 https://theses.hal.science/tel-03078527v1

Submitted on 16 Dec 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.



Nº d'ordre NNT : 2020LYSEI003

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

École Doctorale N° ED 162 Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Acoustique

Spécialité : Thermique et Énergétique

Soutenue publiquement le 21/01/2020, par : Eloïse GUEN

Microscopie thermique à sonde locale : étalonnages, protocoles de mesure et applications quantitatives sur des matériaux nanostructurés

Devant le jury composé de :

BATTAGLIA Jean-Luc VAIRAC Pascal BEZENCENET Odile BOURGEOIS Olivier DE WILDE Yannick GAUTIER Brice GOMÈS Séverine CHAPUIS Pierre-Olivier Professeur Professeur Docteur Directeur de recherche Directeur de recherche Professeur Directrice de recherche Chargé de recherche Rapporteur Rapporteur Examinatrice Examinateur Examinateur Directrice de thèse Co-directeur de thèse

2 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u>	M. Stéphane DANIELE
	http://www.edchimie-lyon.fr Sec.	Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-LIMR 5256
	: Renée EL MELHEM	Équipe CDFA
	Bat. Blaise PASCAL, se etage	2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626
	INSA : R. GOURDON	Villeurbanne CEDEX
		directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE,	M. Gérard SCORLETTI
	AUTOMATIQUE,	École Centrale de Lyon
		36 Avenue Guy DE COLLONGUE
	http://edeea.ec-lyon.ir	69 134 Ecully
	ecole-doctorale.eea@ec-lvon.fr	rerard scorletti@ec-lyon.fr
	ÉVOLUTION ÉCOSVSTÈME	
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME.</u> MICROBIOLOGIE. MODÉLISATION	M Philippe NORMAND
121112	http://www.ivencite.leven.fr	UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne
	Sec. : Sylvie ROBERJOT	Université Claude Bernard Lyon 1
	Bât. Atrium, UCB Lyon 1	Bâtiment Mendel
	Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H.	43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622
	CHARLES	vineuroanne CEDEA philippe.normand@univ-lyon1.fr
	secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE</u> SCIENCES-SANTÉ	Mme Sylvie RICARD-BLUM
22100	BEIERCED-BARTE	Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires
	http://www.ediss-lyon.fr Sec.	(ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1
	Bât Atrium UCB Lyon 1	Batiment Curien - 3ème étage Nord
	Tél : 04.72.44.83.62	69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4
	INSA : M. LAGARDE	72 44 82 32
	secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
	INFORMATIQUE ET	
INFOMATHS	MATHEMATIQUES	M. Hamamache KHEDDOUCI Rôt Neutibus
	http://edinfomaths.universite-lyon.fr	43. Boulevard du 11 novembre 1918
	Sec. : Renee EL MELHEM Bât Blaise PASCAL 3e étage	69 622 Villeurbanne Cedex France
	Tél : 04.72.43.80.46	Tel : 04.72.44.83.69
	infomaths@univ-lyon1.fr	hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
	MATÉRIAUX DE LYON	M. Jean-Yves BUFFIÈRE
Matériaux	http://ed34.universite-lyon.fr	INSA de Lyon
	Sec. : Stéphanie CAUVIN	MATEIS - Bât. Saint-Exupéry
	Tél : 04.72.43.71.70 Bât.	/ Avenue Jean CAPELLE
	Direction	Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28
	ed.materiaux@insa-lyon.fr	jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
	MÈCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, CÉNIE CIVIL ACOUSTIQUE	M. Jocelyn BONJOUR
MEGA	GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE	INSA de Lyon
	http://edmega.universite-lyon.fr	Laboratoire CETHIL
	500.1 Stephanie CAUVIN Tél \cdot 04 72 43 71 70 Bât	Batiment Sadi-Carnot
	Direction	69 621 Villeurbanne CEDEX
	mega@insa-lyon.fr	jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
	ScSo*	
ScSo	http://ed483.univ-lyon2.fr Sec	M. Christian MONTES
	: Véronique GUICHARD	Université Lyon 2
	INSA : J.Y. TOUSSAINT	60 Kue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07
	Tél : 04.78.69.72.76	christian.montes@univ-lyon2.fr
	veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

À ma famille et à mes amis,

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury. M. De Wilde qui a accepté d'être président de ce jury, M. Battaglia et M. Vairac qui ont endossé les rôles de rapporteurs. Mme. Bezencenet, M. Bourgeois et M. Gautier pour avoir examiné ce travail également. L'ensemble des commentaires et discussions ont été très instructives et enrichissantes.

Je tiens maintenant à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Séverine Gomès et Olivier Chapuis, sans qui ces années de thèse ne se seraient pas aussi bien passées. Merci pour votre encadrement et vos apports scientifiques solides. J'ai apprécié également votre confiance pour me permettre de présenter mes différents résultats aux conférences. Au-delà de l'encadrement professionnel, j'ai été ravie d'apprendre à vous connaitre lors de moments plus conviviaux (déjeuners, diners, soirées, conférences). J'admire vos qualités humaines et vous souhaite tout le meilleur pour la suite professionnelle et personnelle.

Je remercie également affectueusement l'ensemble des personnes du groupe Mint. Rodolphe Vaillon qui a quitté le laboratoire quelques semaines après mon arrivée mais qui a toujours été à l'écoute et de bons conseils lors de nos discussions pendant ses courts séjours à Lyon. Stéphane Lefèvre, Oliver Merchier et Kostas Termentzidis avec qui j'ai eu des conversations scientifiques mais également amicales très enrichissantes. Je n'oublie pas les doctorants, post-doctorants du groupe Mint avec qui j'ai pu travailler et discuter : Ali, Ahmed, Xiaorui, Wenxiang, Mateo, Paul M. et Georges. Une petite dédicace encore plus spéciale pour Thomas, Etienne, Axel, Christophe et Paul D. avec qui, au-delà du travail, j'ai passé de très bons moments en soirée et que j'ai toujours plaisir à revoir. Enfín la dernière personne du groupe Mint que je tiens à remercier est David ! Merci de m'avoir tout appris des rouages du SThM, ces nombreuses heures en salle de manip m'ont permis de percer ta carapace et c'est une chouette découverte !

Merci aux compagnons des déjeuners au CNRS, Anthony, Loïc, Serge, Cédric et Pierrick. Des discussions diverses et variées à la fois drôles, instructives et parfois opposées. Mais promis, ce qui se dit au restau reste au restau. Au plaisir de vous revoir !

Je profite également de cette page, pour remercier les membres de l'atelier surtout Xavier, Nicolas et Christophe. Toutes les pauses café partagées avec vous ont été agréables. Je n'oublie pas non plus les membres du secrétariat, Florence, Sophie, Nazaré, Silas, Edwige, Marilyne, Elisa et Mériem. Merci pour votre aide précieuse pour les démarches administratives.

Ces années de thèse ont été marquées par les rencontres avec les doctorants et les post-doctorants du CETHIL. L'ambiance entre nous a été plus que super et les soirées passées à la Kfet ont toujours été agréables pour décompresser après les journées de travail au labo. Merci aux « anciens » : Aurélia, Adrien, Quentin, Thibaut, Loïc F., Kevin et Nico. Merci aux girls, Julie, Mathilde, Janett, Sophie et Khriscia et à Jean et Ciccio ! Prévenez-moi pour les sorties hein !

Une dédicace encore plus spéciale à Damien, Seb et mes deux co-bureaux bretons préférés Rémi et Martin. Je ne vais pas énoncer tous les délires qui ont accompagné ces années de thèse, mais je vais quand même mentionner les nombreuses parties de coinche (que j'ai souvent gagné), les quelques bières ou verres de vin dégustés, les petits footings, palets ou pétanques partagés. Je veux aussi remercier Manon (la plus drôle du couple Ma-Ma), toujours un plaisir de papoter avec toi et de venir à Chambéry !

J'ai également une forte pensée et beaucoup de remerciements à adresser aux copains hors du laboratoire. Les « lyonnais » avec qui j'ai découvert Lyon en courant et avec qui j'ai participé aux « JO » et à pleins d'autres courses ou événements festifs : Pierrick, Arnaud, Ugo, Charlène, Marie, Elise, Max, Chloé, Shmav, Les copains du lycée Léo, Alex, Diane, Charlotte et Antoine et les copines chéries Lise, Mathilde, Laureline, Marine, Maude et Lucie. Merci aussi aux copines SGM, Anne, Aurélie, Charlotte, Mathilde et Radia. Et enfin un énorme merci aux copains Choux, votre soutien sans faille m'a touché et bien aidé : Mathilde, Thuy, Servane, Raph, Clem, Martin, Etienne, Tom, Céline, Nanou, Pierrick et Charlène. J'ai hâte qu'on ait cette maison au bord de la mer !

Mes derniers remerciements reviennent à mes parents qui m'ont soutenue et poussée tout le temps. Merci pour votre patience et vos encouragements et d'avoir supporté mes changements d'humeurs. Des bisous !

Résumés

Français

La microscopie thermique à sonde locale (SThM) est une technique qui permet de caractériser les propriétés thermiques de nanomatériaux et de mieux comprendre les transferts thermiques existants aux échelles sub-micrométriques. Pour correctement interpréter les mesures, les paramètres influençant le transfert thermique entre la pointe-sonde SThM et l'échantillon sont étudiés. Trois sondes résistives de SThM, se différenciant notamment par leur rayon de courbure micro ou nanométrique, sont tout d'abord caractérisées, et une méthodologie systématique de mesure en régime continu est proposée. Il est observé que la zone de sensibilité à la conductivité thermique des matériaux massifs plans est limitée à quelques W.m⁻¹.K⁻¹ pour toutes les pointes. Pour les matériaux les plus conducteurs, la mesure SThM est dominée par la résistance thermique de contact. Le transfert thermique par le (les) nanocontact(s) solide-solide entre la pointe et l'échantillon est dû à un transport conductif à la fois diffusif et balistique dans l'échantillon. Il est mis en évidence que la rugosité de surface impacte fortement la mesure SThM, diminuant le transfert thermique par le contact de plus de 50 % dans certains cas. Ces travaux sont mis à profit pour des caractérisations de nanomatériaux. La détermination de la conductivité thermique de couches minces de SiO_2 sur substrat de silicium indique que les épaisseurs de quelques nanomètres jusqu'à 1 µm sont détectées par certaines pointes. La mesure de températures de changement de phase par microscopie SThM est également étudiée à l'aide d'un étalonnage sur des polymères massifs. L'application de cet étalonnage pour la caractérisation de couches minces de polymère confirme l'influence du substrat et de l'épaisseur de la couche sur la température déterminée par la pointe SThM. Ces travaux démontrent que la microscopie thermique permet d'obtenir des mesures quantitatives.

English

Scanning thermal microscopy (SThM) is a technique that allows characterizing the thermal properties of nanomaterials and helps understanding heat transfer at submicron scales. To interpret the measurements, parameters influencing heat transfer between the probe and the sample are studied. Firstly, three resistive SThM probes, differing in particular by their micro and nanometric radii of curvature, are analyzed and a systematic methodology for the measurements is proposed. It is put forward that the sensitive zone to thermal conductivity of bulk planar materials is limited to few W.m⁻¹.K⁻¹ for the three probes. For the more conductive materials, SThM measurements are dominated by interfacial thermal resistance. Heat transfer at the solid-solid nanocontact between the probe and the sample can be both ballistic and diffusive. It is further demonstrated that surface roughness strongly impacts SThM measurements, decreasing heat transfer at the contact by more than 50 % in some cases. This work is used for characterizations of nanomaterials. The determination of the thermal conductivity of SiO₂ thin film on silicon substrate indicates that thicknesses of a few nanometers up to 1 µm are detected by certain probes. Phase transition temperature measurement by SThM is also studied, using a calibration with bulk polymers. The application of this calibration for the characterization of polymer thin films demonstrates the influence of the substrate and the thin film thickness on the temperature determined by SThM. These results demonstrate that scanning thermal microscopy allows obtaining quantitative measurements.

 $\label{eq:cette} 8 \\ \mbox{Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf} \\ \mbox{\bigcirc [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés } \\ \end{tabular}$

Table des matières

Remerci	iement	ts	5
Résumé	S		7
Table de	es mati	ières	9
Table de	es figu	res	15
Table de	es tabl	eaux	21
Nomenc	lature		23
Introdu	ction g	générale	31
Cha	apitre	I. CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART DE LA MESURE SThM	35
1.1	Mesu	ure thermique à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique	35
1.2	Micr	oscopie thermique à sonde locale	37
1.2.	.1	Principe général	37
1.2.	.2	Capteur thermique	38
1	.2.2.1	Effet thermoélectrique	38
1	.2.2.2	Effet de dilatation thermique	38
1	.2.2.3	Effet fluorescent	39
1	.2.2.4	Effet thermorésistif	40
1.2.	.3	Modes de fonctionnement des pointes thermorésistives	40
1	.2.3.1	Mode contraste de température	41
1	.2.3.2	Mode contraste de conductivité thermique	41
1	.2.3.3	Mesures ponctuelles ou imagerie	42
1.3	Méca	anismes du transfert thermique au sein du système pointe-échantillon	43
1.3.	.1	Pertes thermiques dans la sonde et dans le gaz environnant	44
1	.3.1.1	Conduction dans la sonde	44
1	.3.1.2	Transfert conducto-convectif dans l'air ambiant	44
1.3.	.2 7	Transferts thermiques entre la pointe SThM et l'échantillon	45
1	.3.2.1	Transfert dans l'échantillon	46
1	.3.2.2	Transfert par rayonnement	47
1	.3.2.3	Transfert par le gaz environnant	49
1	.3.2.4	Transfert par le ménisque d'eau	50
1	.3.2.5	Transfert par le contact solide-solide	52
1.3.	.3	Synthèse du transfert thermique du système pointe-échantillon	56
1.4	Mesu	ure quantitative	56
1.4.	.1	Objets d'étude par SThM	56
1.4.	.2	Étalonnage	57

1.5	Conc	lusion	
1.4.5	5 N	Modélisation et simulation	65
1.	4.4.2	Microscopie thermique à sonde locale appliquée aux polymères	64
1.	4.4.1	Polymères et propriétés thermophysiques	62
1.4.4	4 7	Cempérature de changement de phase de polymères	
1.	4.3.4	Environnement (pression, température, humidité)	
1.	.4.3.3	État de surface	60
1.	.4.3.2	Dimensions et géométries	59
1.	.4.3.1	Matériaux	59
1.4.3	3 I	Paramètres d'influence	59
1.	.4.2.2	Étalonnage de la technique de mesure	58
1.	.4.2.1	Étalonnage de la sensibilité de la pointe SThM	57

Chapitre II. MONTAGE ÉLECTRIQUE ET ANALYSE DES POINTES THERMORÉSISTIVES

HE	RMORÉS	ISTIVES	67
2.1	Intro	luction	67
2.2	Monta	age expérimental	67
2	2.2.1 N	Icroscopes à sonde locale utilisés	67
	2.2.1.1	Microscope à sonde locale NT-MDT	67
	2.2.1.2	Intégration d'un SThM dans un MEB	68
2	2.2.2 S	ystèmes électroniques utilisés pour les mesures thermiques	69
	2.2.2.1	Module commercial NanoTA2 TM d'Anasys Instruments	69
	2.2.2.2	Electronique modulable « maison »	70
2.3	Pointe	es thermorésistives	71
2	2.3.1 N	Icropointe Wollaston	71
	2.3.1.1	Configuration générale de la pointe	71
	2.3.1.2	Détermination des dimensions géométriques de l'élément résistif	72
	2.3.1.3	Étude du signal à 3ω	73
	2.3.1.4	Détermination des résistances électriques à partir des dimensions géométriques	76
	2.3.1.5	Étalonnage en température	77
	2.3.1.6	Étalonnage en puissance électrique	78
	2.3.1.7	Conductance thermique de la pointe	80
	2.3.1.8	Constante de raideur de la sonde	82
	2.3.1.9	Schéma équivalent en résistances thermiques	82
2	2.3.2 N	Janopointe en palladium	83
	2.3.2.1	Configuration générale de la pointe	83
	2.3.2.2	Détermination des résistances électriques à partir des dimensions géométriques	85
	2.3.2.3	Étalonnage en température	86

2.4	Con	clusion11	1
	2.3.3.9	Schéma équivalent en résistances thermiques11	0
	2.3.3.8	Constante de raideur	0
	2.3.3.7	Temps de réponse thermique de la pointe10	9
	2.3.3.6	Effet du laser sur la mesure électrique10	8
	2.3.3.5	Conductance thermique de la pointe10	6
	2.3.3.4	Étalonnage en courant électrique10	3
	2.3.3.3	Étalonnage en température9	9
	2.3.3.2	Détermination des résistances électriques à partir des dimensions géométriques 9	8
	2.3.3.1	Configuration générale de la pointe9	7
2.	.3.3	Nanopointe en silicium dopé	7
	2.3.2.9	Schéma équivalent en résistances thermiques9	6
	2.3.2.8	Constante de raideur de la sonde9	5
	2.3.2.7	<i>Temps de réponse thermique de la pointe</i> 9	4
	2.3.2.6	<i>Effet du laser sur la mesure électrique9</i>	3
	2.3.2.5	<i>Conductance thermique de la pointe9</i>	1
	2.3.2.4	Étalonnage en courant électrique 8	9

J.	I Intr	0000000	. 115
3.	2 Mét	rologie développée	. 115
	3.2.1	Choix des signaux thermiques fixes, mesurés et tracés	. 115
	3.2.1.1	Consigne sur l'échauffement de la pointe constant	. 116
	3.2.1.1	Rampe en puissance	. 119
	3.2.2	Protocole expérimental et modèles associés	. 119
	3.2.2.1	Étapes du protocole de mesure d'un échantillon et modèle associé	. 119
	3.2.2.2	Échantillons de référence	. 123
	3.2.2.3	Moyenne de la mesure	. 124
	3.2.2.4	Mesure de forces	. 124
	3.2.3	Résultats expérimentaux sur l'échantillon de référence en silicium	. 125
	3.2.3.1	Résultats	. 125
	3.2.3.2	Analyse	. 125
3.	3 Éch	antillons massifs à surface plane	. 128
	3.3.1	Caractéristiques des échantillons d'étalonnage pour des mesures de conductivité	
	thermique	2	. 128
	3.3.2	Résultats des mesures et analyse en fonction de la conductivité thermique	. 130
	3.3.2.1	Expérience et résultats en terme de conductance thermique normalisée	. 130

3.3.2.2	Résultats en terme de conductance thermique	
3.3.3	Étude des mécanismes de transfert thermique au sein du système pointe-é	chantillon-
environne	ment	
3.3.3.1	Transfert par conduction dans l'air	
3.3.3.2	Transfert thermique au premier contact mécanique	
3.3.3.3	Transfert thermique en fonction de la force pointe-échantillon	
3.4 Impa	act de la rugosité sur la mesure SThM	
3.4.1	Impact de la rugosité	147
3.4.1.1	Caractéristiques des échantillons étudiés	
3.4.1.2	Analyse à partir de mesures ponctuelles	
3.4.1.3	Discussion	
3.4.1.4	Analyses à partir d'images	
3.4.2	Impact d'une topographie définie et contrôlée par lithographie	
3.4.2.1	Caractéristiques de l'échantillon de silicium lithographié	
3.4.2.2	Mesures SThM	
3.4.2.3	Incidence de l'environnement du MEB sur les mesures SThM	
3.5 Con	clusion	170
4.2 Cou	ches minces de SiO ₂ sur substrat de Si	
4.2.1	Échantillon	173
4.2.2	Résultats expérimentaux SThM	174
4.2.2.1	Mesures SThM sous air ambiant	
4.2.2.2	Mesure sous vide avec les nanopointes	
4.2.3	Modèle analytique	179
4.2.4	Discussion : comparaison expérience - modèle	
4.3 Étud	le de polymères par SThM	
4.3.1	Échantillons d'étalonnage pour des mesures de changement de phase	187
4.3.1.1	Échantillons et métrologie	
4.3.1.2	Courbe d'étalonnage en température de changement de phase	
4.3.2	Couches minces de polymères sur substrat	195
4.3.2.1	Échantillons	
4.3.2.2	Résultats	
4.3.2.3	Discussion	
4.4 Cone	clusions	
Conclusion gé	nérale et perspectives	203

Bibliographie	
Annexes	
Annexe 1 - Fonction d'autocorrélation (ACF) et de densité spectrale de puissance	ce (PSDF) 219
Annexe 2 - Conductance thermique de contact sur les échantillons rugueux pou	r les trois
pointes SThM	
Annexe 3 - Imagerie des échantillons rugueux	222

 $14 \\ \mbox{Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf} \\ @ [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés \\ \mbox{Sector}$

Table des figures

Figure 1.1 : Schéma du principe général d'un microscope thermique à sonde locale (SThM)
Figure 1.2 : Schémas de (a) microscopie thermique à thermocouple par point de contact [15], (b)
microscopie thermique à thermocouple filaire [15] et (c) microscopie thermique à thermocouple (par
déposition) [19]
Figure 1.3 : Schémas de (a) microscope basé sur la dilatation thermique de l'échantillon [26] et (b)
microscope à pointe bilame [33]
Figure 1.4 : Schéma du microscope thermique avec une particule fluorescente [34]
Figure 1.5 : Images MEB des pointes thermorésistives (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé 40
Figure 1.6 : Schéma du circuit électronique constituant l'unité de contrôle thermique pour une sonde
thermorésistive
Figure 1.7 : Schéma représentant les transferts thermiques existants au sein du système sonde SThM -
échantillon et les résistances thermiques équivalentes associées
Figure 1.8 : Mécanismes des transferts thermiques et réseaux de conductances thermiques équivalents
existants entre une pointe SThM et un échantillon
Figure 1.9 : (A) Transfert thermique diffusif, (B) transfert thermique majoritairement balistique et (C)
transfert thermique « collectivement diffusif » dû à la proximité de plusieurs sources balistiques [57].
Figure 1.10 : (a) Système expérimental et températures associées. (b) Variation de la conductance
thermique liée au transfert par rayonnement en champ proche entre une pointe SThM et un échantillon
de couche mince de SiO ₂ sur un substrat de Si [24]
Figure 1.11 : Conductance thermique correspondant au transfert par rayonnement en champ proche en
fonction de la distance entre une pointe Si dopé et un échantillon de Si [59]
Figure 1.12 : Conductance ente deux surfaces planes [47]
Figure 1.13 : Schéma du ménisque d'eau formé entre une pointe et un échantillon et les conductances
thermiques associées [70]
Figure 1.14 : Transfert thermique au contact solide-solide et conductances thermiques associées 53
Figure 1.15 : Schémas représentant les forces d'adhésion et les déformations pour le modèle (a) JKR et
(b) DMT [81]
Figure 1.16 : Systèmes microélectroniques dédiés à l'étalonnage des pointes SThM
Figure 1.17 : Contact entre une pointe SThM et un échantillon pour trois états de surface
Figure 1.18 : Schéma des paramètres influençant la mesure SThM au sein du système pointe-échantillon.
Figure 1.19 : Schéma d'un polymère semi-cristallin avec une phase cristalline et une phase amorphe
[120]
Figure 1.20 : Variation schématisée du volume spécifique en fonction de la température pour un
polymère amorphe et un semi-cristallin
Figure 2.1 : Éléments du microscope thermique à sonde local
Figure 2.2 : Schéma du SThM développé au CETHIL pour être utilisé dans un MEB [130]68
Figure 2.3 : (a) Vue de profil d'un schéma du SThM montrant clairement la pointe SThM, l'échantillon
et la fibre optique. (b) Photographie du microscope SThM
Figure 2.4 : (a) circuit électrique et (b) signaux correspondant au mode "single probe"
Figure 2.5 : Schéma du circuit électronique modulable "maison"
Figure 2.6 : Courbes (a) $V = f(I)$ et (b) $R = f(P)$ aux bornes de la pointe SThM (R_{el_p}) et aux bornes de
la résistance variable (R_v) . La courbe en violet correspond aux valeurs directement mesurées aux bornes
de la résistance variable, la courbe rouge correspond aux valeurs corrigées
Figure 2.7 : Vue de profil d'une micropointe Wollaston par reconstitution d'images optiques

Figure 2.8 : (a) image optique et (b) image MEB du filament résistif en platine rhodié
Figure 2.10 : Étude en fréquence du signal à 3ω d'une sonde Wollaston dans le vide primaire
Figure 2.11 : Schéma d'une sonde Wollaston présentant les différents éléments résistifs
Figure 2.12 : Courbes caractéristiques d'étalonnage en température $R_{el_p} = f(T_{four})$ et $\alpha_p = f(T_{four})$ d'une
pointe Wollaston
Figure 2.13 : Courbes caractéristiques (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_{el p} = f(P_p)$ dans l'air ambiant et dans le
vide primaire d'une pointe SThM Wollaston
Figure 2.14 : Profil réel de température le long du filament de platine rhodié et température moyenne.
Figure 2.15 : Élévation de la température moyenne ($\bar{\theta}$) et de la température à l'extrémité ($\theta_{extrémité}$) du
platine rhodié dans l'air ambiant et dans le vide en fonction
Figure 2.16 : Conductance thermique du filament de platine rhodié dans l'air ambiant et le vide en
fonction de la puissance
Figure 2.17 : Évaluation du coefficient de pertes thermiques dans l'air (h_{air}) du filament de platine
rhodié d'une pointe SThM Wollaston pour différents diamètres et longueurs
Figure 2.18 : (a) Schéma et schémas équivalents en résistances thermiques (b) réel et (c) considéré
comme modèle
Figure 2.19 : Dimensions de la pointe SThM en palladium (KNT) et valeurs des résistances électriques
annoncées par le constructeur
Figure 2.20 : (a) Déflexion de la pointe SThM en palladium induit par l'effet bilame selon le courant
d'alimentation de la pointe
Figure 2.21 : Images MEB de films de palladium (a) détérioré, (b) et (c) rompus
Figure 2.22 : (a) image optique d'une pointe KNT et (b) image MEB du film de palladium à l'extrémité
d'une pointe KNT
Figure 2.23 : Courbes caractéristiques d'étalonnage en température $R_{el p} = f(T_{four})$ et $\alpha_p = f(T_{four})$ d'un
lot de cinq pointes neuves
Figure 2.24 : Courbes (a) $R_{el} = f(T_{four})$ et (b) $\alpha_n = f(T_{four})$ pour une même pointe sur quatre cycles de
montée et descente en température
Figure 2.25 : Courbes caractéristiques (a) $V_n = f(I_n)$ et (b) $R_{al,n} = f(P_n)$ dans l'air ambiant et dans le
vide primaire d'une pointe SThM KNT 89
Figure 2.26 : Élévation de la température movenne du palladium dans l'air ambiant et dans le vide en
fonction (a) du courant $I_{\rm m}$ et (b) de $\Delta R_{\rm ol}$ magnitude du particular d'unis i un antistant et dans i e vide en 90
Figure 2 27 · Profil réel de l'augmentation de la température liée à un échauffement par effet Joule dans
la pointe KNT
Figure 2 28 · Évaluation de la conductance thermique du film de palladium dans l'air ambiant et dans le
vide 91
Figure 2.29 : Évaluation du coefficient de pertes thermiques dans l'air des films en palladium d'une
pointe SThM KNT pour différentes largeur et longueurs de films
Figure 2.30 : (a) Schéma indiquant où le spot laser est réfléchi sur une pointe SThM KNT
Figure 2.31 : Tension à l'harmonique 3ω en fonction de la fréquence pour une pointe SThM KNT 94
Figure 2.32 : Tracés théoriques de la tension en 3ω aux bornes d'une sonde en palladium. E Puvoô
[50][149]
Figure 2.33 : Méthode expérimentale permettant de déterminer la constante de raideur inconnue d'une
pointe en s'appuyant sur un levier étalonné [82]
Figure 2.34 : (a) Schéma et schémas équivalents en résistances thermiques (b) réel et (c) considéré
comme modèle
Figure 2.35 : (a) et (c) images MEB et (b) image optique d'une sonde en silicium dopé

Figure 2.36 : Valeurs de résistances électriques possibles pour la zone résistive peu dopée d'une pointe SThM en silicium pour différentes résistivités électriques et différentes longueurs et largeurs de la zone
dopée
Figure 2.37 : Variation de la résistance électrique (R_{el_p}) en fonction de la température de l'élément
résistif pour une pointe SThM en silicium dopé [59]
Figure 2.38 : Images optiques d'une pointe en silicium dopé chauffée à une température supérieure à
T_{seuil} dans l'air ambiant
Figure 2.39 : Courbes caractéristiques (a) $R_p = f(T_{four})$ et (b) $\alpha_p = f(T_{four})$ pour trois pointes SThM en
silicium dopé
Figure 2.40 : Variation de R_{el_p} , R_{el_h} et R_{el_j} en fonction de la température pour les trois pointes en Si dopé étudiées
Figure 2.41 : (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_{el p} = f(P_p)$ dans l'air et dans le vide pour une pointe SThM en silicium
dopé
Figure 2.42 : Courbes caractéristiques sous air ambiant (a) $V_n = f(I_n)$ et (b) $R_{ol,n} = f(P_n)$ pour six pointes
SThM en silicium doné 103
Figure 2.43 : Six rénétitions des courbes caractéristiques (a) $V = f(I)$ et (b) $R = f(P)$ pour une même
nointe SThM en silicium dené sous eir ambient 104
Figure 2.44 : Courbos montrent l'élévation en température moyenne de l'élément résistif neu doné en
fonction (a) du courent et (b) de le puissence pour trois pointes dens l'air et dens le vide primeire 104
Figure 2.45 : Profil réal de l'augmentation de la température liée à un échauffement per effet loule dans
rigure 2.45. Fiorn reel de l'augmentation de la temperature nee à un échaumement par effet joure dans
Eigure 2.46 : Dointe Si doné et zones résistives considérées
Figure 2.47 : Évaluation de la conductance thermique de l'élément résistif pour trois pointes SThM en
silicium doné
Figure 2.48 : Valeurs de h_{\pm} calculáes salon les dimensions de la zone chauffáe
Figure 2.49 : Valeurs de n_{air} calcules selon les dimensions de la zone chautree
Figure 2.50 : Courbes caractéristiques $R_{\perp} = f(P_{\perp})$ pour une même pointe sous air ambiant 100
Figure 2.50 : Courbes caracteristiques K_{el_p} - j (r_p) pour une meme pointe sous an ambiant
une pointe SThM en silicium dopé
Figure 2.52 : Température maximale et température de l'anex d'une sonde Si doné 110
Figure 2.52 : (a) Schéma et schémas équivalents en résistances thermiques (b) réel et (c) considéré
comme modèle
Figure 3.1 : Variation de $\Delta R_{el,n}$, $\Delta \theta$ et G pour la pointe (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé entre une
situation hors contact loin de l'échantillon et au contact d'un échantillon de silicium sous air ambiant.
Figure 3.2: (a) Répétitions de mesures $\bar{\theta} = f(P_n)$ réalisées avec une pointe KNT dans l'air ambiant
hors contact et en contact avec un substrat massif de silicium et de silice 118
Figure 3.3 : Dérive thermique mesurée pour une pointe Si doné hors contact dans l'air ambiant et dans
le vide
Figure 3.4 : Protocole expérimental en trois étapes et conductances thermiques équivalentes (modèle
analytique)
Figure 3.5 : Évolution de la conductance thermique mesurée lors d'une approche de la pointe sur un
échantillon de silicium dans l'air ambiant nour une pointe en silicium doné
Figure 3.6 · (a) Schéma et (b) modèle analytique du transfert thermique entre une pointe SThM chauffée
et un échantillon plan dans l'air ambiant par conduction via l'air (G_{\perp}) via le ménisque d'eau (G_{\perp})
et via le contact solide-solide ($G_{e,c}$)
Figure 3.7 : Exemples de mesures de vérification sur les échantillon de référence (silicium et silice) pour
une pointe Wollaston

Figure 3.8 : Évolution du signal (a) de déflexion et (b) thermique pendant l'approche et le retrait d'une
pointe KNT d'un échantillon de silicium dans l'air ambiant
Figure 3.9 : Variation des signaux (a) $\Delta \bar{G}_{global}$, (b) $\Delta G_{m\acute{e}ca}$ dans l'air ambiant et dans le vide primaire
au cours du temps sur l'échantillon de référence en silicium pour les trois pointes SThM 126
Figure 3.10 : Mesures des conductances thermiques (a) globale $\Delta \bar{G}_{global}$ et (b) du contact mécanique
$\Delta G_{méca}$ pour une seconde pointe Wollaston sur les échantillons de référence
Figure 3.11 : Courbes d'étalonnage en conductivité thermique normalisées pour les pointes SThM (a)
Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé 130
Figure 3.12 : Courbes d'étalonnage en conductivité thermique pour les trois pointes SThM
Figure 3.13 : Transfert thermique par conduction dans l'air ambiant entre la pointe SThM et les
matériaux d'étalonnage
Figure 3.14 : Comparaison du signal thermique normalisé pour les trois pointes SThM et évaluation de
la distance de transition entre le régime diffusif et balistique
Figure 3.15 : (a) Forces d'adhésion dans l'air ambiant et dans le vide primaire et (b) rayons de contact
lorsqu'aucune force n'est appliquée selon les modèles JKR et DMT
Figure 3.16 : Rayons de contact diffusifs évalués à partir de l'équation du transfert diffusif 137
Figure 3.17 : Comparaison des valeurs obtenues pour les rayon de contact selon les modèles thermiques
et mécaniques
Figure 3.18 : Rapport entre un transfert supposé uniquement diffusif et celui mesuré sur les échantillons
d'étalonnage pour les trois pointes SThM
Figure 3.19 : Valeurs expérimentales de $\Delta G_{méca}$ en fonction de la force appliquée entre les pointes
Wollaston, KNT et Si dopé et les échantillons d'étalonnage
Figure 3.20 : Transfert thermique sous vide primaire entre la pointe et l'échantillon par le contact solide-
solide et par le ménisque d'éau
Figure 3.21: Transfert thermique entre la pointe et l'échantilion par le contact solide-solide
Figure 3.22: I ransfert thermique par le contact en fonction du rayon de contact $\Delta G_{méca} = f(D_{s-s})$ obtenu
Experimentalement et par le modele de wexier en considerant un transfert solide-solide
Figure 3.25. Transfert thermique entre la pointe et l'échantinon par le menisque d'échantinon $f^{(1)}$
Figure 5.24. Transfert merinique par le contact en fonction du layon de contact $\Delta G_{méca} - f(G_{ménisque})$
uniquement et par le modele en considerant un transfert par le menisque d'eau
Figure 3.25 : Transfert thermique par le contact obtenu expérimentalement et par le modèle 1 en
considérant un transfert thermique partagé entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau 144
Figure 3.26 : Transfert thermique par le contact obtenu expérimentalement et par le modèle 2 en
considérant un transfert thermique partagé entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau 145
Figure 3.27: Schéma du contact entre une pointe SThM et une surface (a) non rugueuse et (b). (c)
rigueise
Figure 3.28 : Images topographiques par AFM, distributions des hauteurs et paramètres de rugosité
associés (δZ_{RMS} , T_{ac} et L_{RMS}) pour les quatre échantillons rugueux
Figure 3.29 : Hauteurs mesurées le long de l'axe x pour les quatre échantillons rugueux
Figure 3.30 : Conductance thermique liée au transfert thermique entre les pointes SThM et les
échantillons de différentes rugosités
Figure 3.31 : Augmentation de la conductance thermique liée au transfert thermique par le premier
contact mécanique lors d'une approche de la pointe sur les échantillons rugueux en fonction de la force
d'adhésion (F_{ad}) dans l'air
Figure 3.32 : Schéma représentant les multi-contacts entre le filament de platine rhodié d'une pointe
Wollaston et une surface (a) plane et (b) rugueuse
Figure 3.33 : Schéma du modèle de Rabinovich [182] pour lequel la surface rugueuse est déterminée
par des aspérités hémisphériques de rayon r identiques et répétées de longueur d'onde L_{RMS} 152

Figure 3.34 : Variation de la force d'adhésion en fonction du rayon <i>R</i> de l'extrémité de la pointe SThM.
Figure 3.35 : Variation du rayon de contact à zéro force appliquée (b_0) selon la force d'adhésion (F_{ad}) pour les échantillons rugueux et non rugueux pour les pointes SThM
Figure 3.36 : Variation de la conductance thermique liée au transfert thermique par le premier contact mécanique lors d'une approche de la pointe sur les échantillons rugueux en fonction du rayon de contact b_0 dans l'air et dans le vide
Figure 3.37 : Conductances thermiques liées au transfert thermique par le contact mécanique $\Delta G_{méca}$ en fonction de la force appliquée (<i>F</i>) entre les pointes et les échantillons rugueux mesurées dans (a) l'air ambiant et (b) le vide primaire. 155
Figure 3.38 : Valeur de <i>m</i> déterminée par le modèle de Gotsmann [112] pour les trois pointes SThM sur les échantillons non rugueux et rugueux dans l'air ambiant et dans le vide primaire
résistance thermique dans l'échantillon R_{ech} tel que $\Delta R_{méca} = R_{int} + R_{ech}$ pour les trois pointes SThM utilisées sur les échantillons non rugueux et rugueux pour des mesures sous vide primaire
puissance. 159 Figure 3.41 : Évolution du nombre de contacts (N) et du rayon équivalent (b_{eq}) de l'aire de contact totale des multi-contacts en fonction du rapport $i = A_{max}/A_{min}$. 161
Figure 3.42 : Images du signal thermique $(\Delta G_{méca})_{moy}$ mesuré dans le vide primaire sur les échantillons rugueux
Figure 3.43 : Valeur moyenne de la conductance thermique $(\Delta G_{méca})_{moy}$ mesurée sur des images de différentes surfaces dans l'air ambiant et dans le vide primaire sur les échantillons rugueux
Figure 3.45 : (a) schéma (b) image MEB des plots de silicium définis par lithographie et (c) visualisation de l'extrémité de la pointe SThM KNT en contact sur l'échantillon
Figure 3.46 : Images MEB des plots de diamètre visé 20 nm pour les trois espacements visés 165 Figure 3.47 : Images (a) topographique et (b) thermique ($\Delta G_{méca}$) de l'ensemble des plots de différents diamètres et d'espacement [1:1]
Figure 3.48 : Valeurs moyennes de la conductance thermique $(\Delta G_{méca})_{moy}$ et de la mesure RMS (δZ_{RMS}) mesurées sur une surface égale dans chaque zone de diamètre (<i>D</i>) différent
optique, (2) la pointe KNT, (3) l'échantillon
Figure 4.1 : Images obtenues par (a) profilomètre optique et (b) par AFM des marches de films de SiO ₂ d'épaisseur variable
Figure 4.2 : (a) Images SThM de la conductance thermique globale (ΔG_{global}) au contact pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. (b) Valeurs movennes de ΔG_{global} en fonction de l'épaisseur du
film de SiO ₂ . (c) Utilisation de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique pour évaluer la conductivité thermique effective de chaque marche. (d) Conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonction de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique effective en fonc
Figure 4.3 : (a) Image optique de la position de la pointe Si dopé en contact sur la case centrale (b) Images thermiques de ΔG_{global} selon le sens de l'échantillon. (c) Valeurs moyennes de ΔG_{global}
mesurées au centre de chaque case des quatre images
Si dopé dans la vide primaire. (b) Valeurs moyennes de $\Delta G_{méca}$ (mesurées au centre de chaque marche)

Figure 4.5 : Schémas d'une pointe SThM en contact sur (a) un échantillon massif et (b) sur une couche
mince sur un substrat. L'ensemble du système est composé de la résistance thermique de la pointe
(R_{pointe}) , de la résistance thermique de contact pointe/substrat $(R_{contact})$ et de la résistance thermique dans
l'échantillon (R_{ech})
Figure 4.6 : Profil de température à la surface de l'échantillon et à l'interface film/substrat pour deux
configurations de rayon thermique (b) et épaisseur (t)
Figure 4.7 : Ecart relatif maximal entre la température réelle et celle calculée en considérant un rayon
thermique fixe à l'interface film/substrat en fonction du rapport b/t
Figure 4.8 : (a) Détermination du rayon thermique à l'interface film/substrat (b') pour chaque épaisseur
de film quand le rayon thermique à la surface vaut $b = 100$ nm. (b) Variation de b' en fonction de b pour
chaque épaisseur de film mince
Figure 4.9 : Résistance thermique calculée de l'échantillon structuré ($R_{ech-structuré}$) pour une source
discoïdale de rayon $b = 100$ nm en surface de l'échantillon
Figure 4.10 : Valeurs numériques de la conductivité thermique effective (k_{eff}) en fonction de l'épaisseur
de la couche mince (t) pour différents rayons thermiques de l'interface pointe/échantillon
Figure 4.11 : Rayon thermique (b) en fonction de la conductivité thermique effective (k_{eff}) des marches
de SiO ₂ sur substrat de Si pour chaque pointe SThM
Figure 4.12 : Résistances thermiques expérimentales et analytiques déterminée dans l'air ambiant
permettant d'évaluer la résistance de contact pointe/échantillon pour les trois pointes étudiées 186
Figure 4.13 : Mesure thermomécanique de température de changement de phase de polymères par SThM
Figure 4.14 : Mesures thermomécaniques de température de changement de phase du PMMA ayant des
états de surface différents
Figure 4.15 : Écart de <i>T</i> _{DSC} mesurée par DSC et évaluée par la courbe d'étalonnage de la Figure 4.16
(b) en fonction de la conductivité thermique du polymère
Figure 4.16 : (a) Déflexion en fonction de la température de la pointe SThM. (b) Comparaison des
températures de changement de phase des polymères déterminées par DSC et par SThM 192
Figure 4.17 : (a) Évolution de la conductance thermique du système pointe-échantillon en fonction de
la température de la pointe. (b) Conductance thermique en fonction de la conductivité thermique du
polymère
Figure 4.18 : Application des courbes d'étalonnage pour déterminer la température de fusion de trois
polymères semi-cristallins
Figure 4.19 : Images optiques de l'indentation et de la déformation surfacique observées après la
réalisation de mesures SThM
Figure 4.20 : (a) Courbes de déflexion en fonction de la température de la pointe SThM sur les
échantillons de couches minces de PS sur substrat de silicium. (b) Évaluation de la température de
transition vitreuse sur les couches minces sur substrat
Figure 4.21 : (a) Courbes de déflexion en fonction de la température de la pointe SThM sur les
échantillons de couches minces de PS sur substrat de quartz. (b) Évaluation de la température de
transition vitreuse sur les couches minces sur substrat
Figure 4.22 : (a) Température de transition vitreuse et (b) conductance thermique mesurées par SThM
sur les couches minces de PS sur substrat de silicium ou de quartz en fonction de l'épaisseur de la couche
mince
Figure 4.23 : Schémas illustrant la dissipation du flux au sein d'un échantillon constitué de couches
minces de PS sur un substrat (a) de silicium et (b) de quartz198

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Méthodes de mesure de propriétés thermophysiques à l'échelle micrométrique et sub-
micrométrique
Tableau 1.2 : Modes possibles permettant de travailler en contraste de conductivité thermique 42
Tableau 1.3 : Conductance thermique dans la sonde pour différentes pointes thermorésistives
Tableau 1.4 : Coefficient de perte thermique dans l'air ambiant et par rayonnement pour différentes
pointes thermorésistives
Tableau 1.5 : Conductance thermique liée au transfert thermique par conduction par l'air entre différente
pointe SThM et un échantillon
Tableau 1.6 : Conductance thermique liée au transfert thermique par le ménisque d'eau entre différente
pointe SThM et un échantillon
Tableau 1.7 : Conductance thermique liée au transfert thermique par le contact solide-solide entre
différente pointe SThM et un échantillon
Tableau 1.8 : Paramètres des modèles de Hertz, JKR et DMT pour une pointe sphérique et une surface
plane
Tableau 1.9 : Échantillons nanostructurés étudiés par SThM. 56
Tableau 1.10 : Porteurs d'énergie caractéristiques des différents milieux et valeurs du libre parcours
moyen à 300 K de quelques matériaux couramment utilisés 59
Tableau 1.11 : Méthodes expérimentales et propriétés mesurées permettant de déterminer les variations
des propriétés thermomécaniques des polymères
Tableau 2.1 : Valeurs caractéristiques de l'alliage de platine rhodié (90% / 10%)
Tableau 2.2 : Dimensions géométriques (longueur L_{Pt} et rayon r_{Pt}) du filament de platine rhodié et
résistance électrique associée déterminées par imageries, par méthode 3ω ou bien lors de l'étalonnage
en température
Tableau 2.3 : Conductance thermique et résistance thermique de l'élément résistif en platine rhodié d'une
pointe SThM Wollaston dans l'air ambient et dans le vide
Tableau 2.4 : Résistivités électriques et dimensions géométriques des films de palladium et de nichrome
d'une pointe KNT
Tableau 2.5 : Valeurs de la résistance électrique de l'or et des coefficients en température des éléments
résistifs (Pd, NiCr, Au) d'une pointe SThM en palladium à température ambiante
Tableau 2.6 : Conductance thermique et résistance thermique de l'élément résistif en palladium d'une
pointe SThM KNT dans l'air ambient et dans le vide
Tableau 2.7 : Valeurs des résistivités électriques à $T_a = 20$ °C pour des concentrations en phosphore
proche de 10 ²⁰ cm ⁻³ pour les jambes et proche de 10 ¹⁷ cm ⁻³ pour la partie résistive des pointes en silicium
dopé
Tableau 2.8 : Coefficients en température des différentes parties d'une pointe SThM en silicium dopée.
Tableau 2.9 : Conductance thermique et résistance thermique pour une pointe SThM en silicium dopé
dans l'air ambiant et dans le vide primaire
Tableau 2.10 : Tableau synthétisant les valeurs caractéristiques des trois pointes thermorésistives 113
Tableau 3.1 · Matériaux d'étalonnage nour l'étude en conductivité thermique et leurs noramètres

 Tableau 3.1 : Matériaux d'étalonnage pour l'étude en conductivité thermique et leurs paramètres thermophysiques : conductivité thermique, rugosité RMS de surface et module d'Young.
 129

 Tableau 3.2 : Paramètres caractéristiques du transfert thermique global et au contact pour les trois pointes SThM évalués à partir du modèle analytique.
 133

 Tableau 3.3 : Rayon, module d'Young et coefficient de Poisson considérés pour chaque matériau des pointes SThM.
 137

Tableau 3.4 : Conductivité thermique et libre parcours moyen des trois pointes thermorésistives 142
Tableau 3.5 : Conductance thermique d'interface pointe-eau et eau-échantillon
Tableau 3.6 : Rayon de contact à zéro force appliquée évalué par le modèle DMT pour une configuration
sphère-plan et une configuration sphère-sphère152
Tableau 3.7 : Paramètre de maille a_m , densité surfacique d'atomes dans le plan (1 0 0) $\rho_{1 0 0}$, module de
Young E et force entre deux atomes Fatom pour les trois pointes SThM
Tableau 3.8 : Valeurs des diamètres visées et obtenues. 165
Tableau 4.1 : Épaisseur et rugosité RMS de chaque marche de film de SiO ₂ mesurées par AFM 174
Tableau 4.2 : Rayon thermique du transfert thermique dans l'air, conductance thermique de contact et
gamme de conductivité thermique effective estimés
Tableau 4.3 : Polymères amorphes et semi-cristallins sélectionnés comme échantillon d'étalonnage.
Températures de changement de phase mesurées par DSC, et conductivités thermiques 188

Tableau 4.4 : Épaisseurs des couches minces sur les substrats de silicium et de quartz.195Tableau 4.5 : Mesure de couche mince de polymère sur substrat par différentes techniques de la181littérature et quelques paramètres relatifs aux expériences.200

Nomenclature

Abréviations

3D	Trois dimensions
AC	Alternating current / Courant alternatif
AFM	Atomic force microscopy / Microscopie à force atomique
AMM	Acoustic Mismatch Model
CMI	Czech Metrology Institute
DC	Direct current / Courant continu
DETA	Dielectric thermal analysis / Analyse thermique diélectrique
DSC	Différential scanning calorimetry / Calorimétrie différentielle à balayage
DMM	Diffuse Mismatch Model
DMT	Modèle de Derjaguin-Müller-Toporov
DMTA	Dynamic mechanical thermal analysis / Analyse thermomécanique dynamique
DTA	Differential thermal analysis / Analyse thermique différentielle
iSThM	Liquid Immersion SThM
JKR	Modèle de Johnson-Kendall-Roberts
KNT	Entreprise Kelvin Nanotechnology
LNE	Laboratoire National d'Essais et de Métrologie
MEB	Microscope électronique à balayage
NPL	National Physical Laboratory
RMS	Root mean square / Moyenne quadratique
SJEM	Scanning Joule expansion microscopy / Microscopie à dilatation thermique
SNOM	Scanning Near-field Optical microscopy / Microscope optique à champ proche
SPM	Scanning probe microscopy / Microscopie à sonde locale
SThM	Scanning thermal microscopy / Microscopie thermique à sonde locale
STM	Scanning tunneling microscopy / Microscopie à effet tunnel électronique
TGA	Thermogravimetric analysis / Analyse thermogravimétrique
TMA	Thermal mechanical analysis / Analyse thermomécanique
ТОА	Thermal optical analysis / Analyse thermique optique

Symboles latins

а	m	Épaisseur d'une couche monoatomique d'eau
a_d	$m^2.s^{-1}$	Diffusivité thermique

a_m	m	Paramètre de maille
b_0	m	Rayon de contact à zéro force appliquée entre la pointe et l'échantillon
b	m	Rayon thermique
b_{air}	m	Rayon thermique correspondant au transfert par l'air
b_{eq}	m	Rayon de contact équivalent entre une pointe SThM et une surface
b_{global}	m	Rayon thermique correspondant à l'ensemble des transferts thermiques existants
b_{meca}	m	Rayon thermique correspondant aux transferts thermiques du contact solide-solide et du ménisque d'eau
b _{ménisque}	m	Rayon thermique correspondant au transfert par le ménisque
b_{s-s}	m	Rayon thermique correspondant au transfert par le contact solide-solide
d	m	Distance entre l'extrémité de la pointe et l'échantillon
d_0	m	Distance entre l'extrémité de la pointe et l'échantillon caractérisant la transition entre les régimes diffusif et balistique du transfert thermique par l'air
d_{ad}	m	Distance d'adhésion
d_{at}	m	Distance d'attraction
d_l	sans dimension	Dimension fractale linéaire
e_p	m	Epaisseur du levier de la pointe SThM
f_c	Hz	Fréquence de coupure
h	J.s	Constante de Planck
hair	W.m ⁻² .K ⁻¹	Coefficient de perte thermique conducto-convective dans l'air
h _{inter}	W.m ⁻² .K ⁻¹	Conductance thermique par unité de surface
h_{ray}	W.m ⁻² .K ⁻¹	Coefficient de perte thermique par rayonnement
k	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique
k _B	J.K ⁻¹	Constante de Boltzmann
<i>k</i> _r	N.m ⁻¹	Constante de raideur
l_h	m	Largeur de la zone faiblement dopée de la pointe SThM en Si dopé
l_j	m	Largeur de la zone fortement dopée de la pointe SThM en Si dopé
р	sans dimension	Exposant du modèle de Majumdar et al. [177]
r	m	Rayon moyen des aspérités hémisphériques d'une surface rugueuse
<i>r</i> 1	m	Rayon externe du ménisque d'eau formé entre une pointe SThM et un échantillon
r _{Ag}	m	Rayon du fil d'argent de la pointe SThM Wollaston
<i>r</i> _{Cu}	m	Rayon du fil de cuivre de la pointe SThM Wollaston
rh	%	Taux d'humidité
r _{int}	$K.m^2.W^{-1}$	Résistance thermique par unité de surface
r_{Pt}	m	Rayon du filament de platine rhodié de la pointe SThM Wollaston

t s Temps

A_c	sans dimension	Coefficient d'accomodation thermique
A_H	J	Constante de Hamaker
A_{max}	m²	Aire maximale du plus gros contact entre une pointe SThM et une rugosité
A_{min}	m²	Aire minimale du plus faible contact entre une pointe SThM et une rugosité
A_{tot}	m²	Aire totale formée par les aires des multicontacts entre une pointe SThM et une surface rugueuse
C_p	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Capacité thermique massique
D	m	Diamètre des plots en silicium
D_{Ag}	m	Diamètre du fil d'argent de la pointe SThM Wollaston
D_s	sans dimension	Dimension fractale surfacique
E^*	Pa	Module de Young généralisé
E_{ech}	Ра	Module de Young du matériau de l'échantillon
E_p	Pa	Module de Young du matériau de la pointe SThM
F	Ν	force appliquée entre la pointe SThM et l'échantillon
F_{ad}	Ν	Force d'adhésion entre la pointe SThM et l'échantillon
F_{atom}	Ν	Force moyenne entre deux atomes
F_{cap}	Ν	Force de capillarité
G	Pa	Module de cisaillement
G_0	W.K ⁻¹	Quantum de conductance
G_{air}	W.K ⁻¹	Conductance thermique de la pointe SThM mesurée dans l'air ambiant
G_{bal}	W.K ⁻¹	Conductance thermique relative au régime balistique
G_{cc}	W.K ⁻¹	Conductance thermique conducto-convective
$G_{contact_}$ global	W.K ⁻¹	Conductance thermique totale relative au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon
G _{contact} _ meca	W.K ⁻¹	Conductance thermique relative aux transferts thermiques par le contact solide-solide et le ménisque dd'eau entre la pointe et l'échantillon
G_{diff}	$W.K^{-1}$	Conductance thermique relative au régime diffusif
Geau	$W.K^{-1}$	Conductance thermique via le film d'eau (du ménisque)
G_{ech}	$W.K^{-1}$	Conductance thermique globale dans l'échantillon
G_{ech_air}	W.K ⁻¹	Conductance thermique dans l'échantillon relative au transfert par l'air
$G_{ech_m\acute{e}ni}$ sque	W.K ⁻¹	Conductance thermique dans l'échantillon relative au transfert par le ménisque d'eau
G_{ech_ray}	W.K ⁻¹	Conductance thermique dans l'échantillon relative au transfert par rayonnement
G_{ech_s-s}	W.K ⁻¹	Conductance thermique dans l'échantillon relative au transfert par le contact solide-solide
G_{int}	$W.K^{-1}$	Conductance thermique d'interface pointe SThM / échantillon

G_{inter}	W.K ⁻¹	Conductance thermique d'interface ménisque/pointe SThM ou ménisque/échantillon
G_{levier}	W.K ⁻¹	Conductance thermique dans le levier de la sonde SThM
Gménisque	W.K ⁻¹	Conductance thermique relative au transfert thermique par le ménisque d'eau
G_p	W.K ⁻¹	Conductance thermique de l'extrémité de la pointe
G_{p-e}	W.K ⁻¹	Conductance thermique correspondant au transfert thermique entre la pointe SThM et l'échantillon
G_{ray_cha} mp proche	W.K ⁻¹	Conductance thermique relative au transfert thermique par rayonnement en champ proche
G_{vide}	W.K ⁻¹	Conductance thermique de la pointe SThM mesurée dans le vide
H_0	m	Distance minimale de séparation entre l'extrémité de la pointe et l'aspérité de la surface de l'échantillon
Ι	А	Courant électrique
I_f	m^4	Moment quadratique du filament de platine rhodié de la pointe SThM Wollaston
I_p	А	Courant électrique de la pointe SThM
I_{Rv}	А	Courant électrique de la résistance variable du pont de Wheatstone
Kn	sans dimension	nombre de Knudsen
LAg	m	Longueur du fil d'argent de la pointe SThM Wollaston
L_{Cu}	m	Longueur des fils de cuivre de la pointe SThM Wollaston
L_h	m	Longueur de la zone faiblement dopé de la pointe SThM en Si dopé
L_j	m	Longueur de la zone fortement dopé de la pointe SThM en Si dopé
L_{Pt}	m	Longueur du filament de platine rhodié de la pointe SThM Wollaston
L _{RMS}	m	Longueur d'onde moyenne dans le plan <i>x-y</i> observée sur les échantillons rugueux
Ν	sans dimension	Nombre de contacts entre une pointe SThM et une surface rugueuse
P_p	W	Puissance électrique de la pointe SThM
P_{Pd}	W	Puissance électrique du palladium de la pointe SThM KNT
P_{Pt}	W	Puissance électrique dans le filament de platine rhodié de la pointe SThM Wollaston
Pr	sans dimension	nombre de Prandtl
P_{Rv}	W	Puissance électrique de la résistance variable du pont de Wheatstone
Pseuil	W	Puissance à laquelle T_{seuil} est atteinte
Q_{cc}	W	Transfert thermique conducto-convectif dans le gaz environnant
Q_{levier}	W	Transfert thermique dans le levier de la sonde SThM
Q_{p-e}	W	Transfert thermique entre la sonde SThM et l'échantillon
R	m	Rayon de courbure de l'extrémité de la pointe SThM
R_{bal}	K.W ⁻¹	Résistance thermique balistique
R_{cc}	K.W ⁻¹	Résistance thermique conducto-convective
R_{diff}	$K.W^{-1}$	Résistance thermique diffusive

R_e	m	Rayon effectif de l'extrémité de la pointe SThM Wollaston
R_{ech}	K.W ⁻¹	Résistance thermique globale dans l'échantillon
R_{el_Ag}	Ω	Résistance électrique du fil d'argent de la sonde SThM Wollaston
R_{el_Au}	Ω	Résistance électrique de l'or de la sonde SThM KNT
R_{el_Cu}	Ω	Résistance électrique du fil de cuivre de la sonde SThM Wollaston
R_{el_h}	Ω	Résistance électrique de la partie faiblement dopée de la pointe SThM en Si dopé
R _{el_j}	Ω	Résistance électrique de la partie fortement dopée (bras du levier) de la pointe SThM en Si dopé
R _{el_NiCr}	Ω	Résistance électrique du nichrome de la sonde SThM KNT
R_{el_p}	Ω	Résistance électrique totale de la sonde SThM
R_{el_Pd}	Ω	Résistance électrique du palladium de la sonde SThM KNT
R_{el_Pt}	Ω	Résistance électrique du filament de platine rhodié de la sonde SThM Wollaston
R_{el0_Ag}	Ω	Résistance électrique du fil d'argent de la sonde SThM Wollaston à la température de référence T_0
R _{el0_Au}	Ω	Résistance électrique de l'or de la sonde SThM KNT à la température de référence T_0
R _{el0_Cu}	Ω	Résistance électrique du fil de cuivre de la sonde SThM Wollaston à la température de référence T_0
R_{el0_h}	Ω	Résistance électrique de la partie faiblement dopée de la pointe SThM en Si dopé à la température de référence T_0
R_{el0_j}	Ω	Résistance électrique de la partie fortement dopée (bras du levier) de la pointe SThM en Si dopé à la température de référence T_0
R _{el0_NiCr}	Ω	Résistance électrique du nichrome de la sonde SThM KNT à la température de référence T_0
R_{el0_p}	Ω	Résistance électrique totale de la sonde SThM à la température de référence T_0
R_{el0_Pd}	Ω	Résistance électrique du palladium de la sonde SThM KNT à la température de référence T_0
R_{el0_Pt}	Ω	Résistance électrique du filament de platine rhodié de la sonde SThM Wollaston à la température de référence T_0
R_{gas}	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante universelle des gaz parfaits
R _{levier}	$K.W^{-1}$	Résistance thermique dans le levier de la sonde SThM
R_{p-e}	$K.W^{-1}$	Résistance thermique correspondant au transfert thermique entre la pointe SThM et l'échantillon
R _{pointe}	$K.W^{-1}$	Résistance thermique à l'extrémité de la pointe SThM
R_{ν}	Ω	Résistance électrique variable
S_{inter}	m ²	Aire de contact ménisque/pointe SThM ou ménisque/échantillon
Т	K (ou °C)	Température
T_0	K (ou °C)	Température de référence
T_a	K (ou °C)	Température ambiante
T_{ac}	m	Loongueur d'autocorrélation
T_{DSC}	K (ou °C)	Température de changement de phase mesurée par DSC

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

T_{ech}	K (ou °C)	Température de l'échantillon
T _{four}	K (ou °C)	Température du four d'étalonnage
T_g	K (ou °C)	Tempértaure de transition vitreuse
T_h	K (ou °C)	Température de l'élément résitif peu dopé de la sonde SThM Si dopé
T_m	K (ou °C)	Température de fusion
T_p	K (ou °C)	Température de l'extrémité de la pointe SThM
T_s	K (ou °C)	Température de fluidification
Tseuil	K (ou °C)	Température à partir de laquelle la résistance électrique d'un pointe SThM en Si dopé change de comportement
T_{SThM}	K (ou °C)	Température de changement de phase mesurée par SThM
$U_{p_3\omega}$	V	Tension électrique de la pointe SThM mesurée à l'harmonique 3ω
V	V	Tension électrique
V_{air}	m.s ⁻¹	Vitesse des molécules d'air
V_m	m ⁻³ .mol ⁻¹	Volume molaire
V_p	V	Tension électrique de la pointe SThM
V_{Rv}	V	Tension électrique de la résistance variable du pont de Wheatstone
W	J	Travail d'adhésion entre deux matériaux

Symboles grecs

α_{Ag}	K-1	Coefficient en température du fil d'argent de la pointe SThM Wollaston
$lpha_{Au}$	K ⁻¹	Coefficient en température de l'or de la pointe SThM KNT
α_{Cu}	K ⁻¹	Coefficient en température du fil de cuivre de la pointe SThM Wollaston
α_p	K-1	Coefficient en température de la pointe SThM
α_{0_p}	K ⁻¹	Coefficient en température de la pointe SThM à la température de référence T_0
α_{Pd}	K-1	Coefficient en température du palladium de la pointe SThM KNT
α_{NiCr}	K ⁻¹	Coefficient en température du nichrome de la pointe SThM KNT
α_{Pt}	K ⁻¹	Coefficient en température du filament de platine rhodié de la pointe SThM Wollaston
β	0	Angle formé par le ménisque d'eau et la normale à l'échantillon
γ	$N.m^{-1}$	Tension de surface du ménisque d'eau
γc	sans dimension	Rapport des capacités thermiques
δZ _{RMS}	m	Rugosité RMS (moyenne quadratique du déplacement vertical hors du plan moyen)
3	sans dimension	Emissivité
$\overline{\theta}$	Κ	Augmentation en température moyenne de la pointe SThM par rapport à la température ambiante
θ	Κ	Augmentation en température de la pointe SThM par rapport à la température ambiante

K	Contribution thermique du signal DC
Κ	Contribution thermique à l'harmonique 2ω
m	Longueur d'onde
m	Longueur d'onde dominante du spectre thermique
sans dimension	Coefficient de Poisson du matériau de l'échantillon
sans dimension	Coefficient de Poisson du matériau de la pointe SThM
Ω.m	Résistivité électrique de l'argent
Ω.m	Résistivité électrique du cuivre
Ω.m	Résistivité électrique de la partie faiblement dopé à l'extrémité de la pointe SThM en Si dopé
Ω.m	Résistivité électrique de la partie fortement dopé des bras du levier de la pointe SThM en Si dopé
Ω.m	Résistivité électrique de platine rhodié
atomes.m ⁻²	Densité surfacique d'atomes
kg.m ⁻³	Masse volumique
W.m ⁻² .K ⁻⁴	Constante de Stefan-Boltzmann
S	Temps de réponse thermique
sans dimension	Fonction du modèle de Wexler
rad.s ⁻¹	Pulsation
	K M m m sans dimension sans dimension Ω.m Ω.m Ω.m Ω.m Ω.m Ω.m W.m ⁻² .K ⁻⁴ s sans dimension rad.s ⁻¹

ΔG_{global}	$W.K^{-1}$	Augmentation de la conductance thermique liée au transfert thermique global entre la pointe et l'échantillon
$\Delta G_{m\acute{e}ca}$	$W.K^{-1}$	Augmentation de la conductance thermique liée au transfert thermique du contact solide-solide et du ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon
$(\Delta G_{m\acute{e}ca})_{moy}$	$W.K^{-1}$	Signal moyen de $\Delta G_{m\acute{e}ca}$ mesuré sur une image SThM
Θ	0	Demi angle d'ouverture du V d'une pinte SThM Wollaston
٨	m	Libre parcours moyen
$\overrightarrow{\Phi}$	W.m ⁻²	Densité de flux
Φ_s	W.m ⁻²	Flux thermique surfacique

 $30 \\ \mbox{Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf} \\ @ [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés \\ \mbox{Sector}$

Introduction générale

Le développement des micro et nanotechnologies a fait émerger des besoins de nouvelles connaissances pour la maîtrise des transferts thermiques existants aux micro et nanoéchelles. La miniaturisation et la structuration de matériaux à une échelle sub-micrométrique concernent de nombreux secteurs de l'industrie comme la microélectronique, l'énergie, l'aéronautique, l'aérospatial, les technologies de l'information et de communication. L'étude des transferts de chaleur à des échelles de plus en plus petites a été rendue possible par le développement de la microscopie thermique mais il est nécessaire de développer des métrologies thermiques de plus en plus sophistiquées en termes de précision de mesure et de résolution spatiale.

Les lois des transferts thermiques valables à l'échelle macroscopique ne le sont plus nécessairement à l'échelle sub-micrométrique. De nouveaux comportements apparaissent lorsque les tailles des systèmes deviennent comparables aux longueurs caractéristiques des objets. Par exemple, le transfert thermique par conduction à l'échelle macroscopique est décrit par la loi de Fourier qui relie la densité de flux $(\vec{\Phi})$ au gradient de température $(\vec{\nabla}T)$ à l'aide de la conductivité thermique $(k): \vec{\Phi} = -k.\vec{\nabla}T$. La validité de cette loi nécessite un équilibre thermodynamique local qui est assuré lorsque les porteurs d'énergie subissent de multiples collisions. Les porteurs d'énergie sont différents selon le milieu (molécules, phonons, électrons) et caractérisés entre autre par leur libre parcours moyen (Λ) qui correspond à la distance moyenne entre deux collisions¹. Lorsque les dimensions du système deviennent inférieures au libre parcours moven, la loi de Fourier n'est plus valable et on parle alors de régime balistique. Ce régime est caractéristique des matériaux nanostructurés comme les couches minces sur substrat ou les membranes par exemple. La diminution de l'épaisseur de la couche mince entraine alors une diminution de la conductivité thermique apparente. La diminution de la taille des systèmes à une échelle submicrométrique accroît également les effets d'interface en conduction entrainant une résistance thermique d'interface. Le transfert thermique par rayonnement est également modifié lorsque les dimensions du système diminuent. Le régime en champ lointain opère lorsque les dimensions/distances mises en jeu sont grandes et le régime en champ proche est relatif aux plus faibles dimensions/distances : les porteurs de chaleur du rayonnement thermique sont les photons et ont notamment comme grandeur caractéristique leurs longueurs d'onde (λ). La longueur d'onde dominante (λ_d) du spectre thermique, déterminée par la loi de Wien (λ_d . $T = 2898 \mu m.K$), correspond au critère de transition entre les deux régimes et est de l'ordre de 10 µm à la température ambiante.

Afin de caractériser ces transferts thermiques spécifiques aux échelles sub-micrométriques, il est nécessaire de développer de nouvelles métrologies adaptées. Les techniques de mesure thermique couramment utilisées à des échelles supérieures au micromètre atteignent des limites physiques. Par exemple, pour les techniques optiques, la diffraction limite la résolution spatiale à environ une longueur d'onde (quelques centaines de nanomètres au mieux). Les méthodes pour déterminer les températures de changement de phase ne permettent pas de réaliser des mesures locales. On peut donner l'exemple de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui compare la puissance fournie à l'échantillon d'étude à celle apportée à un échantillon de référence. Cette technique requiert d'avoir une quantité suffisante de matière et la mesure est le résultat sur l'ensemble de l'échantillon, elle n'est donc pas adaptée pour des études analytiques de matériaux structurés. Une autre technique utilisée pour la caractérisation thermique, notamment de couches minces, est la méthode dite « 3ω ». Cette méthode nécessite le dépôt d'une ligne métallique sur la surface plane de l'échantillon à caractériser. Cette ligne est chauffée électriquement et permet à la fois d'exciter thermiquement l'échantillon et de mesurer sa réponse thermique. Des couches minces de quelques dizaines de nanomètres ont pu être caractérisées thermiquement par cette méthode, mais celle-ci présente l'inconvénient d'être invasive du fait du dépôt

¹ Modèle à un seul libre parcours moyen considéré dans cette discussion

d'un système spécifique sur la surface de l'échantillon. Pour atteindre des résolutions spatiales latérales inférieures à la centaine de nanomètres il faut passer aux microscopies à sonde locale. La résolution spatiale est alors corrélée aux dimensions des sondes et peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres.

La microscopie thermique à sonde locale (SThM) apparait comme une technique prometteuse pour caractériser les propriétés thermiques des nanostructures ou de nano-objets ainsi que pour mieux comprendre les transferts thermiques existants aux faibles échelles. La connaissance précise de l'interaction pointe-échantillon est d'ailleurs nécessaire pour correctement interpréter les mesures thermiques. Comme l'ont montré des travaux antérieurs, plusieurs mécanismes de transfert thermique existent entre la sonde et l'objet à caractériser : transfert par rayonnement, transfert par conduction par contact solide-solide, par le ménisque d'eau et par le gaz environnant. Chacun de ces vecteurs de transfert thermique et leurs paramètres d'influence constituent un thème de recherche d'actualité qui nécessite le développement d'une métrologie adaptée.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen QUANTIHEAT dédié à l'étude quantitative des transferts de chaleur au sein de nanomatériaux et de nanocomposants par microscopie thermique à sonde locale. L'objectif de ce projet était de développer sur la base de cette technique une méthode de métrologie thermique ultra localisée et de fournir des normes, des références, des méthodes et des outils de modélisation validés associés. Une vingtaine de partenaires européens (laboratoires, bureaux de métrologie et industriels) étaient impliqués dans le projet permettant de penser, développer, produire, tester et valider les différents outils nécessaires à cette métrologie. L'objectif de cette thèse est donc d'apporter de nouveaux éléments pour améliorer la compréhension des transferts de chaleur au contact sonde SThM-échantillon. Pour cela des expériences ont été réalisées dans plusieurs environnements contrôlés avec différentes sondes SThM en suivant une méthodologie affinée et identique pour chaque sonde. Des échantillons de référence, caractérisés au préalable, ont été définis et utilisés pour évaluer la technique de mesure. Puis des échantillons spécialement conçus et nanostructurés pour évaluer l'influence de certains paramètres sur la mesure SThM ont été étudiés. L'ensemble des résultats apportent des valeurs quantitatives et comparables entre elles, permettant d'évaluer les paramètres d'influence sur la mesure SThM et les transferts de chaleur aux échelles sub-micrométriques.

Le premier chapitre de ce mémoire dresse, après un bref rappel des méthodes de mesure thermique à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique, un état de l'art de la microscopie thermique à sonde locale en présentant dans un premier temps les différents capteurs thermiques existants et leurs modes de fonctionnement. Une discussion plus précise est menée sur les modes de fonctionnement possibles avec les sondes SThM thermorésistives, qui seront le type de sondes utilisé pour mener les expériences par la suite. Les mécanismes de transferts thermiques du système pointe-échantillon sont décrits et les grandeurs caractéristiques existantes dans la littérature sont spécifiées. Enfin, dans une dernière partie, les techniques d'étalonnage et les paramètres d'influence connus sont précisés.

Le second chapitre est dédié à la caractérisation de pointes SThM thermorésistives en termes de dimensions géométriques et de propriétés électrique, thermique et mécanique, lorsque les pointes sont sans interaction avec un échantillon. Trois sondes couramment utilisées en microscopie SThM ont été sélectionnées. Les premières différences évidentes entre ces sondes correspondent aux dimensions et matériaux de chacune. L'une est métallique et de taille micrométrique tandis que les deux autres ont des dimensions inférieures à 100 nm. L'une des nanopointes est également métallique mais la seconde est constituée de matériaux semi-conducteurs. Après différents étalonnages, leurs caractéristiques électriques et thermiques sont comparées mettant en avant les inconvénients et avantages de chaque pointe.

Le troisième chapitre est dédié à l'étalonnage de la technique de mesure SThM, basé sur la mise en contact de la pointe avec différents échantillons de référence, dans le but de réaliser des mesures de conductivité thermique d'échantillons inconnus. Dans un premier temps, le protocole expérimental et

son intérêt sont présentés. Le protocole développé permet notamment de s'assurer de la fiabilité des mesures en s'affranchissant par exemple de la dérive thermique, ou bien en permettant la détection quasi-instantanée d'une éventuelle contamination de la pointe. La reproductibilité des mesures et l'incertitude associée sont discutées selon le nombre de répétitions des mesures dans le temps et dans l'espace. Ce protocole expérimental est ensuite appliqué pour réaliser des courbes d'étalonnage en conductivité thermique. Les échantillons d'étalonnage choisis correspondent à différents matériaux massifs de conductivité thermique variant de 0,1 W.m⁻¹.K⁻¹ à plus de 100 W.m⁻¹.K⁻¹. Une attention particulière a été apportée à leur état de surface. Ces courbes d'étalonnage ont été réalisées dans différents environnements permettant de quantifier certains mécanismes de transfert thermique. L'influence de différents paramètres est évaluée, comme la distance entre la pointe et l'échantillon lorsque la pointe n'est pas en contact ou, à l'inverse, la force de contact entre la pointe et l'échantillon lorsqu'ils sont en contact. L'impact de la rugosité sur la mesure SThM est également caractérisé. Une distinction est faite entre une rugosité aléatoire et une topographie contrôlée par lithographie. Ce chapitre permet non seulement de quantifier certains mécanismes de transfert thermique lors de mesures SThM mais également d'établir une comparaison fiable basée sur un protocole de mesure identique entre les trois pointes. Cela permet de distinguer les avantages et les inconvénients de chaque pointe pour la mesure de conductivité thermique selon les objectifs et les contraintes de mesure.

Dans le quatrième chapitre, les mesures SThM sont réalisées sur des matériaux (nano)structurés. Dans une première partie, les courbes d'étalonnage obtenues précédemment sont mises à profit pour l'étude de couches minces d'épaisseur variable de SiO₂ sur un substrat de Si. Les mesures SThM réalisées sur cet échantillon mettent en avant la sensibilité « 3D » des sondes, que ce soit en profondeur dans l'échantillon ou bien au-dessus de la surface via le volume d'air chauffé par la pointe. Ces mesures expérimentales corrélées à un modèle analytique permettent d'analyser le rayon thermique effectif de contact en fonction de la conductivité thermique effective de l'échantillon. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des températures de changement de phase de surfaces de polymères par SThM. Dans un premier temps, la méthode est étalonnée et un protocole expérimental est proposé. Différents polymères massifs sont sélectionnés comme échantillons de référence pour leur température de changement de phase variant de 50 °C à 200 °C environ. Les mesures SThM réalisées sur ces échantillons sont comparées aux valeurs mesurées par DSC et les résultats sont discutés afin de mettre en avant les avantages et les inconvénients de la technique. Dans un second temps, le protocole expérimental est appliqué sur des échantillons constitués de couches minces de polymère sur différents substrats, permettant de déterminer la température de changement de phase selon l'épaisseur de la couche mince de polymère. L'influence de l'épaisseur de la couche et du matériau du substrat sur la température mesurée par SThM est discutée et confrontée aux valeurs connues de la littérature.

Pour conclure, les grandeurs quantitatives des transferts thermiques évaluées pour les trois pointes SThM sélectionnées sont rappelées ainsi que l'influence des différents paramètres étudiés. Ces résultats permettent de mieux caractériser la technique SThM et de distinguer les conditions d'utilisation adaptées au type de mesure souhaité. Des perspectives et des améliorations envisageables en microscopie thermique à sonde locale sont finalement discutées.

 $34 \\ \mbox{Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf} \\ @ [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés \\ \mbox{Sector}$

<u>Chapitre I.</u> CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART DE LA MESURE ST**h**M

1.1 Mesure thermique à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique

Il existe plusieurs techniques permettant de réaliser des mesures thermiques (de température et de propriétés thermophysiques) à une échelle micrométrique ou sub-micrométrique. Celles utilisées pour mesurer les propriétés thermiques de matériaux (massifs, films minces, interfaces, ...) associent invariablement une stimulation thermique de l'échantillon étudié à une mesure de sa réponse en température. Associée à une modélisation directe ou inverse, cette réponse en tempértaure, fournit des informations sur les propriétés thermiques de l'échantillon.

Un certain nombre de méthodes fonctionnent dans un régime dynamique modulé ou pulsé pour avoir un meilleur rapport de signal sur bruit et pouvoir sonder l'échantillon sur différentes profondeurs. Selon la méthode d'excitation (par une irradiation laser ou une source résistive par exemple) et de mesure, deux grandes catégories peuvent être identifiées [1]. On distinguera les techniques optiques (photothermiques) et les techniques électriques (électrothermiques). Le Tableau 1.1 recense quelquesunes de ces méthodes avec leurs principales caractéristiques.

Les techniques optiques en champ lointain sont limitées par les lois de la diffraction. De fait, leur résolution spatiale latérale est de 500 nm au mieux. Elles présentent l'avantage d'être sans contact et peuvent être non invasive si l'analyse de l'échantillon ne nécessite pas de recouvrir la surface de l'échantillon d'un film de propriété optique adaptée à la détection optique mise en jeu. En microscopie à photoréflectance, un revêtement d'or, assurant une absorption suffisante à la longueur d'onde d'excitation sur une épaisseur résuite et une réflexion suffisante à la longueur d'onde de détection, doit généralement être déposé sur les matériaux étudiés [2].

Les méthodes électriques comprennent la méthode 3ω rendue populaire par Cahill *et al.*[3]. Cette méthode par contact, qui n'est pas résolue latéralement, nécessite de déposer une ligne métallique (souvent de l'or ou du platine) sur la surface plane de l'échantillon et est donc invasive. La ligne métallique est chauffée électriquement en régime modulée (effet Joule modulé à ω) et permet à la fois d'exciter thermiquement l'échantillon et de mesurer sa réponse thermique (thermométrie résistive à 3ω).

La microscopie thermique à sonde locale (SThM), qui est basée le plus souvent sur des mesures électriques, permet en principe d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre des dimensions de l'apex des pointes-sondes (environ 10 nm au mieux). La microscopie SThM est une branche de la microscopie à sonde locale, également nommée microscopie en champ proche, qui utilise l'interaction de proximité ou de contact entre une pointe et la surface de l'objet étudié. Elle est généralement considérée comme non destructive mais comme nous le verrons dans ce travail, son application peut nécessiter une préparation de la surface des échantillons très contraignante et/ou limitante. Les différentes microscopies à sonde locale [4][5] peuvent être regroupées selon le phénomène physique exploité de l'interaction pointe-surface. On peut citer par exemple la microscopie à effet tunnel électronique (STM pour « Scanning Tunneling Microscopy » en anglais) qui utilise l'effet tunnel entre les deux surfaces conductrices. Une autre famille principale est la microscopie à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy » en anglais) qui s'appuie sur la détection des forces interatomiques entre la pointe et la surface de l'objet. Il existe également la microscopie optique en champ proche [6], la microscopie acoustique à sonde locale et bien d'autres techniques basées sur différents phénomènes physiques. La résolution spatiale est déterminée par la technique de microscopie et la pointe utilisée et peut être évaluée entre plusieurs centaines de micromètres et 10 pm [4][5].

Ce chapitre se concentre sur la microscopie thermique à sonde locale (SThM) et les transferts thermiques au sein du système pointe-échantillon, mettant ainsi en évidence la dépendance de la mesure aux propriétés thermiques des échantillons [7]–[12]. La première partie de ce chapitre présentera de manière
générale la microscopie thermique à sonde locale et les différents capteurs thermiques existants. Dans la seconde partie, les transferts thermiques entre la pointe et l'échantillon seront décrits et les modèles équivalents seront présentés. Enfin la dernière partie se concentrera sur les méthodologies proposées pour l'obtention de mesures quantitatives par SThM.

Type de détection	Méthode de mesure	Résolution spatiale latérale	Bande passante (B.P.), résolution en température (R.T.)	Remarques
	Thermographie infrarouge	'hermographie infrarouge $3-10 \mathrm{m}$ B.P. : qq GHz, R.T. : $10^{-4} \mathrm{K/(Hz)^{1/2}}$ • dé l'é su l'é		 dépend de l'émissivité de la surface de l'échantillon peut nécessiter un revêtement de l'échantillon
ue en champ lointain	Thermoréflectance / Photoréflectance	500 nm	B.P. : qq 100 MHz, R.T. : 10 ⁻³ K/(Hz) ^{1/2}	 dépend de la réflectivité de la surface de l'échantillon peut nécessiter un revêtement de l'échantillon
Microscopie optiq	Interférométrie optique	500 nm	B.P. : qq 100 MHz, 10^{-15} m/(Hz) ^{1/2} qui correspond environ à R.T. : 10^{-5} K/(Hz) ^{1/2}	• Mesure indirecte (dilatation)
	Thermométrie µ-Raman	1 µm	Pas de régime dynamique R.T. ≅ 1 K	 non applicable à tous les matériaux non destructif
Thermométrie résistive à sonde déposée déposée		Volume micrométrique sondé	B.P. : qq 10 kHz R.T. < 0,01 K	• technique invasive : dépôt d'un film métallique à la surface de l'échantillon
Wicroscopie thermique à sonde locale (SThM) en mode actif 10 nm pour les pointes-sondes de rayon de courbure de quelques 10 nm		B.P. : qq kHz R.T. : ≅ 0,05 K	 non invasive et non destructive limitée à l'analyse des matériaux de conductivité thermique > qq W.m⁻¹.K⁻¹ 	

Tableau 1.1 : Méthodes de mesure de propriétés thermophysiques à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique.

36 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.2 Microscopie thermique à sonde locale

1.2.1 Principe général

Le microscope thermique à sonde locale (SThM), présenté sur la Figure 1.1, est basé sur le principe du microscope à force atomique (AFM). La pointe est amenée en interaction avec l'échantillon, soit hors contact et à une distance pouvant varier de quelques nanomètres à quelques millimètres, soit en contact avec une force plus ou moins importante. La distance entre la pointe et l'échantillon est ajustée à l'aide d'un moteur permettant le déplacement de la tête du microscope par rapport à sa base pour les plus grandes distances (entre quelques micromètres et quelques millimètres) et par un système piézoélectrique de déplacement vertical de l'échantillon pour les distances de quelques nanomètres à quelques micromètres. Une boucle d'asservissement permet de maintenir la force entre la pointe et l'échantillon constante. Les mouvements verticaux de la pointe sont détectés optiquement. Le dispositif de détection de la force est constitué d'une diode laser, d'un miroir et d'un photo-détecteur. Le faisceau laser est focalisé sur la surface réfléchissante du levier qui supporte la pointe qui le réfléchit vers le miroir qui le réfléchit à son tour vers le photo-détecteur. Les variations d'intensité reçue par le photo-détecteur traduisent les déplacements en z du levier et, dans l'approximation des petits angles, de la pointe. Pour balayer l'échantillon, le système piézoélectrique permet également de déplacer l'échantillon horizontalement dans les directions x et y. Travailler à force (ou distance) constante permet de reproduire la topographie de la surface balayée par la pointe.

Lorsque la pointe est adaptée ou modifiée afin d'être également un capteur thermique, il est possible d'obtenir en simultané une image topographique et une image thermique de la surface étudiée. L'image thermique obtenue pendant le balayage de la surface traduit les variations du transfert de chaleur entre la pointe et l'échantillon. Afin de contrôler et de mesurer le signal thermique, il est nécessaire d'ajouter une unité de contrôle thermique qui varie selon la pointe thermique utilisée. Il existe de nombreux capteurs thermiques mettant en jeu différents effets thermiques : 1) thermoélectricité, 2) thermorésistivité, 3) dilatation thermique et 4) fluorescence. Les plus utilisés sont détaillés dans la section suivante.



Figure 1.1 : Schéma du principe général d'un microscope thermique à sonde locale (SThM).

37 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.2.2 Capteur thermique

1.2.2.1 Effet thermoélectrique

Ces pointes thermiques exploitent la tension thermoélectrique générée à la jonction entre deux conducteurs électriques. Cette tension thermoélectrique est directement proportionnelle à la température de la jonction. La jonction peut être réalisée entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon étudié. Cette technique comprend la <u>microscopie thermique à thermocouple à effet tunnel</u> [13][14] et la <u>microscopie thermique à thermocouple par point de contact</u> [15]–[18] et se limite alors à l'étude des surfaces métalliques ou des semi-conducteurs dopés (Figure 1.1 (a)).



Figure 1.2 : Schémas de (a) microscopie thermique à thermocouple par point de contact [15], (b) microscopie thermique à thermocouple filaire [15] et (c) microscopie thermique à thermocouple (par déposition) [19].

La jonction peut être également directement intégrée ou réalisée à l'extrémité de la pointe [20]. Dans ce cas, la méthode est nommée <u>microscopie thermique à thermocouple</u>. Le premier thermocouple intégré à un AFM a été développé par Majumdar *et al.* [21][22] et la jonction est réalisée par deux fils conducteurs de matériaux différents (Figure 1.2 (b)). Initialement, le point de contact des deux matériaux était également le point de contact entre la pointe et l'échantillon. Afin de renforcer et d'affiner le contact, un diamant a été intégré au niveau du contact. Les dimensions les plus faibles obtenues avec cette pointe sont de l'ordre de 10-20 μ m de diamètre [21].

Pour diminuer le diamètre de l'extrémité de la pointe et améliorer sa reproductibilité, de nouvelles pointes sont fabriquées et utilisent la déposition de couches minces métalliques pour créer le thermocouple. Différentes géométries, qui sont encore largement utilisées, ont été réalisées par Mills *et al.* [23] et Luo *et al.* [19][24][25]. Cette technique permet d'obtenir des diamètres de l'ordre de quelques dizaines de nm (Figure 1.2 (c)).

1.2.2.2 Effet de dilatation thermique

Varesi et Majumdar [26][27] développèrent en 1998 <u>un microscope basé sur la mesure AFM de la dilatation thermique de l'échantillon</u> (SJEM pour *«Scanning Joule Expansion Microscopy »* en anglais). Cette technique, présentée sur la Figure 1.3 (a), utilise le comportement dynamique d'une pointe AFM classique en contact sur un échantillon électriquement conducteur chauffé par effet Joule par un signal sinusoïdal ou pulsé. Les propriétés thermiques de l'échantillon sont déduites du déphasage du signal de dilatation mesuré par détection synchrone. Pour améliorer la sensibilité de la technique, un film mince de polymère peut être ajouté sur la surface de l'échantillon. Grâce au coefficient de dilatation thermique élevé des polymères par rapport aux métaux, la variation du signal de dilatation thermique est plus facilement détectée. La résolution latérale de la microscopie SJEM est comparable à celle des pointes AFM, c'est-à-dire autour de 10 nm [28]. Cette technique est adaptée à la mesure d'échauffements en surface de dispositifs micro-électroniques [29][30].

D'autres pointes exploitent l'effet bilame qui correspond à la flexion engendrée entre deux matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique différents [31]. Ces <u>pointes bilames</u> (Figure 1.3 (b)) sont construites à partir d'une pointe AFM en nitrure de silicium (SiN_x) sur laquelle une couche mince métallique (en or ou aluminium) est déposée [32][33]. Lorsque la pointe est chauffée, la différence des deux coefficients de dilatation thermique du SiN_x et du métal entraine la déflexion du levier qui est mesurée par le système de détection de l'AFM (Figure 1.3 (b)). La résolution spatiale de ce genre de pointe varie de 10 nm [34] à 400 nm [32] et la résolution en température est estimée à 10^{-5} K.



Figure 1.3 : Schémas de (a) microscope basé sur la dilatation thermique de l'échantillon [27] et (b) microscope à pointe bilame [34].

1.2.2.3 Effet fluorescent

Aigouy *et al.* [35]–[37] ont développé une <u>microscopie thermique qui utilise une particule fluorescente</u> comme capteur thermique. La particule qui contient des ions de terres rares dopés (erbium et ytterbium) est collée à l'extrémité d'une pointe et son intensité de fluorescence est mesurée pendant le balayage d'un échantillon chauffé (Figure 1.4). En effet le spectre d'intensité fluorescente présente deux pics caractéristiques dont l'intensité varie avec la température. La résolution spatiale de cette technique est déterminée par les dimensions de la particule et peut être de l'ordre de 100 nm [35].



Figure 1.4 : Schéma du microscope thermique avec une particule fluorescente [35].

39 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

1.2.2.4 Effet thermorésistif

Les pointes thermorésistives sont basées sur la dépendance de la résistance électrique (R_{el_p}) en fonction de la température (T) des métaux ou semi-conducteurs, qui s'écrit au premier ordre :

$$R_{el_p} = R_{el_p} \cdot [1 + \alpha(T) \cdot (T - T_0)]$$
^(1.1)

où R_{el0_p} est la résistance électrique mesurée à la température de référence T_0 et α le coefficient en température du matériau résistif. Les mesures expérimentales, réalisées dans la suite de ces travaux de thèse, ont été effectuées avec trois pointes thermorésistives différentes (Figure 1.5). Le chapitre II est dédié à la caractérisation détaillée de ces pointes de manière géométrique, électrique, thermique et mécanique. Ces trois pointes ne sont donc présentées que succinctement ici.

La première <u>pointe thermorésistive métallique</u> a été développée par Pylkki *et al.* [6] à partir d'un fil de Wollaston. L'élément résistif à l'extrémité de la pointe est un filament de platine rhodié d'un diamètre de 5 μ m et d'une longueur de 200 μ m environ. Ces dimensions micrométriques entrainent une résolution spatiale de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Cette pointe (Figure 1.5 (a)), généralement appelée « pointe Wollaston », est la plus massive et sa fabrication est manuelle, n'assurant pas une reproductibilité d'une pointe à une autre.

Pour améliorer la résolution spatiale, des pointes plus fines ont été fabriquées pour lesquelles l'élément résistif est une couche mince métallique. Sur un levier d'oxyde de silicium (SiO_2) ou de nitrure de silicium (SiN_x) une couche mince de palladium est déposée à l'extrémité de la pointe. La résolution spatiale de ces pointes est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres. Leur fabrication est industrialisée et réalisée par Kelvin Nanotechnology (KNT), entreprise liée à l'Université de Glasgow. Il est alors courant de les appeler « pointes KNT » (Figure 1.5 (b)).

Il existe également des <u>pointes thermorésistives en silicium dopé</u>. Une partie du levier à l'extrémité de la pointe est faiblement dopée, comparé au reste du levier qui est fortement dopé, et est donc plus résistif. Ces pointes en silicium dopé ont des dimensions similaires à celles des pointes AFM classiques, c'està-dire un rayon de courbure de bout de pointe de l'ordre de 10 nm. Ce sont les pointes SThM les plus effilées avec le rayon de courbure le plus faible (Figure 1.5 (c)).



Figure 1.5 : Images MEB des pointes thermorésistives (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé.

La partie suivante traite des pointes thermorésistives et présente les différents modes de fonctionnement possibles.

1.2.3 Modes de fonctionnement des pointes thermorésistives

L'unité de contrôle thermique permettant d'alimenter et de mesurer la résistance électrique de la sonde thermorésistive est généralement composée d'une source en courant, d'un pont de Wheatstone et éventuellement d'un système d'asservissement. Comme présenté Figure 1.6, la pointe thermorésistive constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone, tandis que les trois autres branches sont composées de deux résistances électriques fixes (R_1 et R_2) et d'une résistance variable (R_{ν}). La

connaissance de la résistance électrique de la pointe (R_{el_p}) se fait de manière immédiate grâce au pont de Wheatstone. Lorsque qu'il est équilibré $(\Delta V = 0)$, la résistance variable est alors égale à la résistance électrique de la pointe $(R_v = R_{el_p})$.

Le circuit électronique peut être alimenté par un signal continu (DC) ou alternatif (AC). Lors d'un fonctionnement en régime alternatif [38]–[40], il est nécessaire d'ajouter un dispositif de détection synchrone qui permet d'avoir accès simultanément à l'amplitude et à la phase de l'harmonique relevée de la tension AC aux bornes de la pointe. Travailler en régime alternatif permet d'augmenter la sensibilité de la technique et d'améliorer le rapport signal sur bruit. Cependant un tel régime entraine, pour certaines pointes, des mouvements périodiques thermomécaniques du levier qui sont susceptibles de modifier le contact entre la pointe et l'échantillon.

Selon les paramètres de consigne, la sonde thermorésistive peut être utilisée dans différents modes de fonctionnement : un mode pour les mesures de température et un mode pour les mesures de conductivité/conductance thermique.



Figure 1.6 : Schéma du circuit électronique constituant l'unité de contrôle thermique pour une sonde thermorésistive.

1.2.3.1 Mode contraste de température

Le mode contraste de température, aussi parfois appelé « thermométrie » ou « mode passif », utilise le capteur thermique comme un thermomètre. Un faible courant circule dans la pointe pour limiter l'échauffement par effet Joule et le rendre négligeable devant l'échauffement de l'échantillon. Lorsque la pointe est en interaction avec l'échantillon, un transfert thermique de l'échantillon chauffé vers la pointe plus froide a lieu entrainant une augmentation de la température de la pointe et donc une augmentation de sa résistance électrique. Lors d'un balayage de l'échantillon, la variation de la résistance électrique de la pointe traduit notamment le contraste de température existant à la surface de l'échantillon. Ce mode d'utilisation est approprié pour identifier les points chauds d'un dispositif micro-électronique [21][41][42], lorsque le contact pointe-échantillon a été préalablement étudié sur la surface [41].

1.2.3.2 Mode contraste de conductivité thermique

Dans le mode contraste de conductivité thermique (« mode actif »), le capteur thermique de la pointe SThM est à la fois la source de chaleur et le détecteur. Un courant élevé traverse l'élément résistif qui est alors chauffé par effet Joule. Lorsque la pointe est en interaction avec l'échantillon, un transfert thermique a lieu de la pointe chauffée vers l'échantillon froid. Le transfert est d'autant plus important que la conductance thermique de l'échantillon est importante. En balayant l'échantillon, l'image thermique obtenue est représentative du contraste de conductivité/conductance thermique existant dans

l'échantillon. En pratique, ce signal thermique mesuré dépend de la consigne qui est maintenue constante dans le circuit.

Dans le mode <u>température de pointe constante</u>, la résistance électrique de la pointe R_{el_p} (c'est-à-dire sa température) reste constante grâce à une compensation du courant électrique (ΔI_{Alim}). Le pont de Wheatstone est maintenu à l'équilibre en ajustant le courant électrique du montage. Les variations du courant électrique (ΔI_{Alim}) sont alors représentatives du contraste de conductivité/conductance thermique de l'échantillon.

Dans le mode <u>courant électrique constant</u>, le courant d'alimentation du circuit reste toujours le même et la résistance électrique de la pointe R_{el_p} varie. Le pont de Wheatstone est équilibré en modifiant la résistance variable R_{ν} . Ce sont donc les variations ΔR_{ν} qui sont caractéristiques du contraste de conductivité/conductance thermique de l'échantillon.

Lors d'un balayage, le maintien de l'équilibre du pont en variant I_{Alim} ou R_v nécessite la mise en place d'une boucle d'asservissement suffisamment rapide par rapport à la vitesse de balayage. Une méthode alternative, s'affranchissant d'un système d'asservissement, est de ne pas équilibrer le pont et de mesurer la tension de déséquilibre du pont (ΔV). Cette tension est directement proportionnelle à la variation de la résistance électrique de la pointe (R_{el_p}). Il faut néanmoins être conscient que le déséquilibre du pont entraine une variation du courant électrique traversant la pointe. Cependant pour la majorité des pointes, la variation relative de la résistance électrique étant élevée par rapport à la variation relative de courant, le déséquilibre du pont mesuré ΔV est dominé par la variation de la résistance électrique de la pointe.

Le Tableau 1.2 récapitule les modes possibles et les signaux constants et fixes permettant de travailler en contraste de conductivité thermique.

Signal constant	Signal variable	Pont équilibré	Boucle d'asservissement
$R_{el_p} (= R_v)$	ΔI_{Alim}	Oui	Oui
I _{Alim}	ΔR_{ν}	Oui	Oui
I _{Alim}	ΔV	Non	Non

Tableau 1.2 : Modes possibles permettant de travailler en contraste de conductivité thermique.

1.2.3.3 Mesures ponctuelles ou imagerie

Deux modes sont possibles lors des mesures SThM avec une pointe thermorésistive. Lors de <u>mesures</u> <u>ponctuelles</u>, la pointe est amenée en contact en un point sur l'échantillon, permettant d'obtenir des courbes d'approche-retrait. Ces courbes caractéristiques permettent de distinguer le transfert thermique via l'air ambiant de celui via le contact mécanique entre la pointe et l'échantillon [10]. Plus précisément, le transfert thermique via l'air ambiant peut être étudié en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. Puis lorsque la pointe est en contact, le transfert thermique peut être tracé en fonction de la force appliquée.

Dans <u>le mode imagerie</u>, la pointe est en contact avec l'échantillon et le balaye : ce qui permet d'obtenir une image thermique représentant les contrastes thermiques en sub-surface de l'échantillon. Comme pour toute technique d'imagerie, il faut être attentif aux paramètres de balayage. Le temps d'acquisition de chaque pixel doit être suffisamment long par rapport au temps de réponse de la pointe, et la distance entre chaque pixel doit être inférieure aux dimensions des structures thermiques à imager.

Quel que soit le mode de fonctionnement choisi, le transfert thermique de la pointe vers l'échantillon ou de l'échantillon vers la pointe se fait par différents mécanismes qui sont détaillés dans la section suivante.

1.3 Mécanismes du transfert thermique au sein du système pointeéchantillon

Pour correctement comprendre et interpréter les variations du signal thermique des pointes thermorésistives, il est capital d'identifier les différents transferts thermiques intervenant dans le système pointe-échantillon. Le bilan thermique du système peut s'exprimer en fonction de trois flux thermiques dominants, si on néglige le rayonnement du levier :

- Q_{sonde} qui correspond aux pertes thermiques dans la sonde SThM (pointe et/ou levier)
- Q_{cc} qui correspond aux pertes thermiques par transfert conducto-convectif dans le gaz environnant.
- Q_{p-e} qui correspond au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon

$$Q_{tot} = Q_{sonde} + Q_{cc} + Q_{p-e} = \frac{T_p - T_a}{R_{sonde}} + \frac{T_p - T_a}{R_{cc}} + \frac{T_p - T_a}{R_{p-e}}$$
(1.2)

où T_a est la température ambiante, T_p la température à l'extrémité de la pointe et R_{sonde} , R_{cc} et R_{p-e} les résistances thermiques associées aux transferts thermiques dans la sonde, conducto-convectif et entre la pointe et l'échantillon. L'équation (1.2) est générale et peut être ajustée selon la configuration de chaque sonde SThM. Plus précisément la résistance thermique de chaque sonde (R_{sonde}) peut être adaptée pour dissocier les résistances thermiques du levier et de l'extrémité de la pointe. Le détail du schéma équivalent en résistances thermiques, correspondant à chacune des trois sondes SThM étudiées, sera présenté dans le chapitre II.

Les mécanismes participant au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon sont au nombre de quatre :

- le transfert par rayonnement,
- le transfert par le ménisque d'eau,
- le transfert par le gaz environnant,
- le transfert par le contact solide-solide.

Ces transferts thermiques sont plus ou moins prédominants dans le transfert global entre la pointe et l'échantillon et dépendent fortement des conditions expérimentales. Les sections suivantes sont dédiées à la description de ces mécanismes de transfert thermique et des grandeurs associées existantes dans la littérature.



Figure 1.7 : Schéma représentant les transferts thermiques existants au sein du système sonde SThM – échantillon et les résistances thermiques équivalentes associées. T_a représente la température ambiante et T_p la température à l'extrémité de la pointe.

1.3.1 Pertes thermiques dans la sonde et dans le gaz environnant

1.3.1.1 Conduction dans la sonde

Les pertes par conduction dans la sonde (pointe et/ou levier) dépendent du matériau, de la géométrie et des dimensions de la sonde. Il est possible de déterminer la conductance thermique dans la sonde par modélisation [10][43] ou bien de manière expérimentale lorsque la sonde est chauffée loin de tout échantillon dans le vide, en connaissant la puissance dissipée (P_p) , la température maximale de pointe (T_p) et la température ambiante (T_a) : $G_{sonde} = 1/R_{sonde} = P_p/(T_p - T_a)$. Le Tableau 1.3 répertorie les conductances thermiques dans la sonde (G_{sonde}) pour différentes pointes thermorésistives.

	G _{sonde} / méthode de détermination	Référence
Pointe Wollaston 6,0 µW.K ⁻¹ / modélisation		[44]
Dointo KNT	18,7 μ W.K ⁻¹ / modélisation	[43]
Pointe KN1	12,5 μ W.K ⁻¹ / expérience	[43]
	1-2 µW.K ⁻¹ / modélisation	[10]
Deinte Si dení	4-6 µW.K ⁻¹ / modélisation	[45]
Pointe Si dope	21,2 µW.K ⁻¹ / modélisation	[43]
	18,8 µW.K ⁻¹ / expérience	[43]

Tableau 1.3 : Conductance thermique dans la sonde pour différentes pointes thermorésistives.

1.3.1.2 Transfert conducto-convectif dans l'air ambiant

Lorsque les expériences sont menées sous air ambiant, une partie de la chaleur est transférée de la pointe vers l'environnement par convection et/ou conduction. Pour les pointes SThM étudiées, les coefficients de perte thermique dans l'air h_{air} déterminés sont généralement largement supérieurs à ceux évalués pour des systèmes macroscopiques. Étant donné les dimensions du système, de l'ordre du micromètre ou inférieures, les échanges convectifs sont réduits et les pertes thermiques sont majoritairement dominées par un transfert conductif [46].

Pour déterminer le coefficient de perte thermique dans l'air ambiant expérimentalement, la pointe est chauffée loin de tout échantillon dans un premier temps dans le vide puis ensuite dans l'air ambiant. La différence entre la conductance thermique mesurée dans le vide (G_{vide}) et celle mesurée dans l'air ambiant (G_{air}) correspond aux pertes conducto-convectives dans l'air $G_{cc} = G_{air} - G_{vide}$. Cette conductance peut également s'exprimer en fonction de la surface d'échange (S) et le coefficient de perte thermique dans l'air (h_{air}) :

$$G_{cc} = h_{air}.S \tag{1.3}$$

Pour être précis, par cette technique expérimentale le coefficient de perte thermique correspond à la fois aux pertes conducto-convectives (h_{air}) et aux pertes par rayonnement (h_{ray}) . Comme évalué par Chapuis [47] et Pic [42], les pertes thermiques par rayonnement sont faibles et négligeables par rapport aux pertes conducto-convectives dans l'air ou dans le levier.

Les valeurs des coefficients de perte thermique dans l'air (h_{air}) et par rayonnement (h_{ray}) de différentes pointes thermorésistives évaluées dans la littérature sont indiquées dans le Tableau 1.4.

	h_{air} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	h_{ray} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	Référence
Dointo Wollocton	3500	6	[48][47]
Pointe wonaston	2506		[49]
Dainta KNIT	6100		[50]
Pointe KN1	4500	5,7	[42]
Dointo Si doná	2000-7000		[51]
Pointe Si dope	800 - 2000		[52]

Tableau 1.4 : Coefficient de perte thermique dans l'air ambiant et par rayonnement pour différentes pointes thermorésistives.

1.3.2 Transferts thermiques entre la pointe SThM et l'échantillon

Il existe au maximum quatre mécanismes de transfert thermique entre la pointe et l'échantillon (Figure 1.8 (b)). Deux d'entre eux sont des transferts thermiques qui nécessitent le contact entre deux solides : le transfert au contact solide-solide et le transfert par le ménisque d'eau qui persistera jusqu'à sa brisure lors du retrait de la pointe. Les deux autres mécanismes existent également avant le contact lorsque les deux solides sont à faible distance l'un de l'autre : le transfert par rayonnement et le transfert par l'air (Figure 1.8 (a)). Selon les conditions expérimentales, certains des mécanismes sont supprimés. Par exemple en se placant sous vide (P < 0.5 mbar [47]), le transfert par l'air est éliminé, ou bien en travaillant à des températures suffisamment élevées, le ménisque d'eau s'évapore éliminant le transfert thermique par ce moyen [53]. Tous ces mécanismes agissent en parallèle les uns des autres et peuvent alors être modélisés par quatre conductances thermiques en parallèle, comme indiqué sur la Figure 1.8. La conductance thermique dans l'échantillon peut être décrite de deux manières différentes selon les tailles caractéristiques associées à chacun des mécanismes [54]. Si les rayons thermiques de chaque mécanisme sont équivalents, alors le transfert dans l'échantillon peut être considéré comme provenant d'une seule source unique. La conductance thermique dans l'échantillon est alors unique et en série avec l'ensemble des conductances thermiques de chaque mécanisme (Figure 1.8 (a.2) et (b.2)). Dans ce cas, la conductance thermique globale entre la pointe et l'échantillon ($G_{p-e} = 1/R_{p-e}$) s'exprime comme :

$$G_{p-e} = \frac{1}{\frac{1}{G_{ech}} + \left(\frac{1}{G_{ray} + G_{air} + G_{ménisque} + G_{s-s}}\right)}$$
(1.4)

À l'inverse, si les rayons thermiques de chaque mécanisme ont des dimensions très différentes alors on peut dissocier les conductances thermiques dans l'échantillon provenant de chaque moyen de transfert thermique. Les schémas équivalents en conductances thermiques dans ce cas-là sont représentés sur les Figure 1.8 (a.3) et (b.3). L'expression de la conductance thermique globale entre la pointe et l'échantillon correspond alors à :

$$G_{p-e} = \frac{1}{\frac{1}{G_{ray}} + \frac{1}{G_{ech_{ray}}}} + \frac{1}{\frac{1}{G_{air}} + \frac{1}{G_{ech_{air}}}} + \frac{1}{\frac{1}{G_{menisque}} + \frac{1}{G_{ech_{menisque}}}} + \frac{1}{\frac{1}{G_{s-s}} + \frac{1}{G_{ech_{s-s}}}}$$
(1.5)

Ces quatre mécanismes de transfert thermique dépendent de nombreux paramètres de la pointe et de l'échantillon comme leurs géométries, leurs dimensions, les matériaux, l'hydrophilie, ... La suite de cette section est dédiée à la description de ces échanges thermiques et des conductances thermiques associées.



Figure 1.8 : Mécanismes des transferts thermiques et réseaux de conductances thermiques équivalents existants entre une pointe SThM et un échantillon, lorsque la pointe est (a) à faible distance et (b) au contact de l'échantillon.

1.3.2.1 Transfert dans l'échantillon

La conductance thermique associée au transfert thermique au sein de l'échantillon (G_{ech} ou G_{ech_X} , avec X = ray, *air*, *ménisque* ou *s-s*) est aussi appelée « *spreading resistance* » en anglais. Deux régimes peuvent exister selon les dimensions du rayon thermique considéré b_X par rapport au libre parcours moyen des porteurs d'énergie dans l'échantillon (Λ_{ech}) (modèle à un seul libre parcours moyen). Le rayon thermique est propre à chaque mécanisme de transfert thermique : $b_X = b_{air}$, $b_{ménisque}$ ou b_{s-s} correspondant au transfert thermique par conduction par l'air, le ménisque d'eau ou le contact solide-solide respectivement. Dans le cas où $b_X >> \Lambda_{ech}$, le transfert est diffusif et dans le cas inverse lorsque $b_X << \Lambda_{ech}$, le transfert devient balistique. Le modèle de Wexler [55] permet d'exprimer la conductance thermique en interpolant ces deux régimes :

$$G_{ech_X} = \frac{1}{R_{ech_X}} = \frac{1}{R_{diff} + R_{bal}} = \frac{1}{\frac{\varphi}{4.k_{ech}.b_X} + \frac{4}{3.\pi.b_X^2}\frac{\Lambda_{ech}}{k_{ech}}}$$
(1.6)

où k_{ech} est la conductivité thermique de l'échantillon et φ peut s'exprimer, d'après [56], comme :

$$\varphi = \frac{1 + 0.83 \frac{\Lambda_{ech}}{b_X}}{1 + 1.33 \frac{\Lambda_{ech}}{b_X}}$$
(1.7)

Il est cependant courant de considérer $\varphi = 1$. Le premier terme de (1.6) qui varie en $1/b_X$ correspond au transfert diffusif et le second terme en $1/b_X^2$ traduit le transfert balistique. (1.6) considère un libre parcours moyen unique, ce qui est correct pour les électrons dans les métaux, mais est une approximation pour les phonons.

Hoogeboom-Pot *et al.* [57] proposent par ailleurs un modèle thermique au sein de l'échantillon qui considère un régime « collectivement diffusif », qui pourrait être appliqué à la microscopie SThM lors de nanocontacts multiples. Dans ce modèle, plusieurs transferts balistiques rapprochés induisent un transfert diffusif. La Figure 1.9 schématise cet effet. Hoogeboom-Pot *et al.* montrent qu'un tel effet augmente le transfert thermique total par rapport à des sources considérées uniquement balistiques.



Figure 1.9 : (A) Transfert thermique diffusif, (B) transfert thermique majoritairement balistique et (C) transfert thermique « collectivement diffusif » d \hat{u} à la proximité de plusieurs sources balistiques [57].

1.3.2.2 Transfert par rayonnement

Sous air ambiant, le transfert thermique par rayonnement entre la pointe et l'échantillon est généralement négligé comparé aux trois autres mécanismes de transfert thermique (solide-solide, ménisque d'eau, conduction dans l'air) [7].

Sous vide, lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, le transfert dominant est, dans la plupart des cas, celui réalisé au contact solide-solide et éventuellement par le ménisque d'eau s'il en existe un. Le transfert par rayonnement est généralement également négligé dans cette situation. Par contre hors contact dans le vide, le seul échange thermique entre la pointe et l'échantillon est le transfert par rayonnement.

Pour des grandes distances entre la pointe et l'échantillon, le régime du transfert par rayonnement entre la pointe et l'échantillon est celui du champ lointain et est alors décrit par la loi de Planck qui exprime le flux thermique surfacique (ϕ_s) en fonction de la température des deux objets (T_p et T_{ech}), de leur émissivités hémisphériques, ici supposées grises (ε_p , ε_{ech}), et de la constante de Stefan-Boltzmann (σ = 5,67 10⁻⁸ W.m⁻².K⁻⁴) :

$$\phi_s = f(\varepsilon_p, \varepsilon_{ech}, \text{géométrie}). \sigma. (T_p^4 - T_{ech}^4)$$
(1.8)

où *f* peut notamment être calculée à l'aide d'une méthode de Monte-Carlo, en raison de la géométrie complexe. Lorsque la distance entre l'échantillon et la pointe devient inférieure à la longueur d'onde dominante λ_d définie à partir de la loi du déplacement de Wien,

$$\lambda_d. T_p = 2898 \,\mu\text{m.K} \tag{1.9}$$

le régime du transfert par rayonnement devient celui du champ proche [58]. Pour donner un ordre de grandeur, la longueur d'onde à T = 300 K vaut $\lambda_d = 10 \mu m$. Dans le régime en champ proche, des ondes évanescentes sont transmises par effet tunnel de la pointe vers l'échantillon augmentant le transfert thermique par rapport au régime en champ lointain.

Kim *et al* [25] ont évalué l'augmentation de la conductance thermique liée au transfert par rayonnement en champ proche sous ultravide entre une pointe SThM recouverte d'une couche mince de SiO₂ et un échantillon constitué d'une couche mince de SiO₂ sur un substrat de Si. La Figure 1.10 (a) représente le système expérimental et les températures associées : T_s est la température chaude de l'échantillon, T_r est la température froide du réservoir et T_p est la température de la pointe chauffée par rayonnement par l'échantillon. La conductance thermique liée au transfert par rayonnement est exprimée par [25] :



Figure 1.10 : (a) Système expérimental et températures associées. (b) Variation de la conductance thermique liée au transfert par rayonnement en champ proche entre une pointe SThM ($T_p = 310 \text{ K}$) et un échantillon de couche mince de SiO₂ sur un substrat de Si ($T_{ech} = 425 \text{ K}$) [25].

$$G_{eNFRHT} = \frac{T_p - T_r}{R_p \cdot (T_s - T_p)}$$
(1.10)

où $R_p = 1,6 \ 10^6 \ \text{K.W}^{-1}$ est la résistance thermique de la pointe. Pour des distances de quelques nanomètres entre la pointe et l'échantillon, la conductance maximale observée est de l'ordre de quelques nW.K⁻¹ (Figure 1.10 (b)). Puis plus la distance augmente, plus la conductance thermique diminue et tend vers une valeur constante qui est celle déterminée en champ lointain. Lorsque la couche mince recouvrant la pointe et l'échantillon est modifiée, la valeur maximale de la conductance thermique varie. Elle est de l'ordre de 0,4 nW.K⁻¹ lorsque la couche mince est en SiN. Pour une couche mince en or, aucune augmentation de la conductance thermique n'est observée. Ces résultats indiquent que le transfert en champ proche dépend des matériaux mis en jeu mais semble limité à quelques nW.K⁻¹.

C. Lucchesi [59] a estimé la conductance thermique par rayonnement en champ proche entre une pointe en silicium dopé et un substrat de Si dans le vide ($P \sim 10^{-6}$ mbar). Dans cette étude [59], l'échantillon est froid ($T_{ech} = T_a = 293$ K) et la pointe en Si dopé est chauffée à une température moyenne de $\overline{T}_p = 725$ K loin de l'échantillon. La conductance thermique correspondant au transfert par rayonnement en champ proche est déterminée par rapport à celle mesurée en champ lointain :

$$G_{ray_{champ \ proche}} = \left(\frac{P_p}{\bar{\theta}}\right)_{mesur\acute{e}} - \left(\frac{P_p}{\bar{\theta}}\right)_{champ \ lointain}$$
(1.11)

où P_p est la puissance électrique de la pointe et $\overline{\theta} = \overline{T}_p - T_{ambiant}$ est l'augmentation en température moyenne de la pointe par rapport à la température ambiante. La Figure 1.11 présente $G_{ray_{champ proche}}$ en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. La courbe présentée est la moyenne de cent approches. La conductance thermique maximale associée au transfert par rayonnement est de l'ordre de 0,3 nW.K⁻¹ environ.



Figure 1.11 : Conductance thermique correspondant au transfert par rayonnement en champ proche en fonction de la distance entre une pointe Si dopé et un échantillon de Si [59].

48 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés Ces résultats ainsi que ceux de [60]–[63] démontrent que le transfert thermique par rayonnement en champ proche dépend des géométries, des dimensions et des matériaux des deux objets en interaction et semble atteindre au maximum ~ 1 nW.K⁻¹.

1.3.2.3 Transfert par le gaz environnant

Lorsque les expériences sont réalisées sous air ambiant, le transfert thermique dominant entre la pointe et l'échantillon est le transfert par conduction via les molécules d'air. Ce transfert thermique existe lorsque la pointe est en interaction proche avec l'échantillon et dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon. Deux régimes sont différenciés dans le transfert par conduction : le régime diffusif et le régime balistique, comme indiqué sur la Figure 1.12. La transition entre les deux régimes est déterminée par le nombre de Knudsen :



Figure 1.12 : Conductance ente deux surfaces planes, ici pour une surface d'échange thermique de 1 μm^2 [47].

$$Kn = \frac{\Lambda_{air}}{d} \tag{1.12}$$

où Λ_{air} correspond au libre parcours moyen des molécules d'air ($\Lambda_{air} \sim 60$ nm à la pression atmosphérique) et *d* la distance entre la pointe et l'échantillon. Lorsque le nombre de Knudsen est largement inférieur à 1, le transfert est diffusif et est décrit par la loi de Fourier. Il dépend de la distance entre la pointe et l'échantillon (*d*). La conductance thermique par l'air (G_{air}) augmente avec la diminution de *d*. À l'inverse lorsque le nombre de Knudsen est largement supérieur à 1, le transfert devient balistique et ne dépend plus de la distance *d*. Il existe également le régime de transition, lorsque le nombre de Knudsen est compris entre 0,1 < Kn < 10, appelé régime de glissement.

Shi *et al.* [64] proposent une formule pour déterminer la distance de transition entre les régimes diffusif et balistique (d_0) comme :

$$d_0 = 2. f. \Lambda_{air} \sim 240 \text{ nm}$$
 (1.13)

avec

$$f = \frac{2.(2 - A_c).\gamma_c}{A_c.(\gamma_c + 1).Pr} = 2,04$$
(1.14)

où $A_c = 0.9$ est le coefficient d'accommodation thermique, $\gamma_c = 1,401$ est le rapport des capacités thermiques et Pr ~ 0,7 est le nombre de Prandtl. Shi *et al.* [64][65] soumettent également une expression pour calculer la conductance thermique de chaque domaine :

$$G_{air} = \iint h_{air(diffusif, balistique ou glissement)} dx. dy$$
(1.15)

où le coefficient dans le régime diffusif $(h_{air_{diffusif}})$ s'exprime comme :

$$h_{air_{diffusif}} = \frac{\delta . k_{air}}{(d+z)}$$
(1.16)

le coefficient dans le régime balistique ($h_{air_{halistique}}$) s'exprime comme :

$$h_{air_{balistique}} = \frac{\delta. C_p. V_{air}}{3. (1+2.f)}$$
(1.17)

et le coefficient dans le régime de glissement $(h_{air_{glissement}})$ s'exprime comme :

$$h_{air_{glissement}} = \frac{\delta . k_{air}}{(d+z) + 2.f . \Lambda_{air}}$$
(1.18)

 δ représente un facteur de forme, k_{air} , C_p et V_{air} correspondent à la conductivité thermique, la capacité thermique et la vitesse des molécules d'air respectivement. d définit la distance entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon et z la distance entre l'extrémité de la pointe et un élément de surface de la pointe. δ correspond à un paramètre d'ajustement qui doit valoir $\delta \sim 1$ pour une géométrie planplan et qui peut varier entre (1.16) et (1.17) en fonction de la forme des lignes de flux.

Les valeurs des conductances thermiques du transfert par conduction par l'air varient de quelques centaines de nW.K⁻¹ jusqu'à quelques μ W.K⁻¹ [66] et sont fortement dépendantes des géométries et des dimensions des pointes utilisées. Le Tableau 1.5 répertorie quelques conductances thermiques, de la littérature, liées au transfert thermique par conduction par l'air entre une pointe SThM et un échantillon.

	Conductance thermique <i>G_{air}</i>	Échantillon	Référence
Deinte Wellector	$G_{air} = 2,5 \ \mu W.K^{-1}$	K ⁻¹ Matériaux massifs de différente conductivité thermique	
Pointe wonaston	$G_{air} = 9,5 \ \mu W.K^{-1}$	Alliage de tellurure de bismuth Verre	[68]
Pointe Si dopé	$G_{air} = 14,9 \ \mu W.K^{-1}$	Ligne chauffante (couche mince de platine sur SiO ₂ (1 μ m) et Si (500 μ m))	[69]

Tableau 1.5 : Conductance thermique liée au transfert thermique par conduction par l'air entre différente pointe SThM et un échantillon.

1.3.2.4 Transfert par le ménisque d'eau

Dans les conditions ambiantes, un film d'eau se forme naturellement sur les surfaces des pointes et des échantillons par condensation capillaire de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Selon la nature plus ou moins hydrophile de la surface, le film d'eau présentera une épaisseur plus ou moins élevée. Lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, les forces exercées entre les deux surfaces (Van der Waals) s'ajoutent à la tension de surface du film d'eau (forces ioniques et électrostatiques) pour former un ménisque liquide. Ce ménisque dépend donc de l'hydrophilie des matériaux mais également de leur rugosité de surface [70], de leur température, de la forme et des dimensions de la pointe SThM et du taux d'humidité de l'air ambiant.



Figure 1.13 : Schéma du ménisque d'eau formé entre une pointe et un échantillon et les conductances thermiques associées [71]. T_a représente la température ambiante et T_p la température de l'extrémité de la pointe.

Shi *et al.* [64] et Assy *et al.* [53] décrivent la conductance thermique du ménisque d'eau comme la succession en série de trois conductances thermiques. Deux induites par les interfaces pointe-eau et eauéchantillon (G_{inter1} et G_{inter2}) et une via le film d'eau G_{eau} . La Figure 1.13 schématise le ménisque d'eau formé entre la pointe et l'échantillon et les conductances thermiques associées :

$$G_{m\acute{e}nisque} = \frac{1}{\frac{1}{G_{inter1}} + \frac{1}{G_{eau}} + \frac{1}{G_{inter2}}}$$
(1.19)

La conductance par le film d'eau (G_{eau}) peut être calculée de manière analytique [24] :

$$G_{eau} \approx 2.\pi . k_{eau} . R\left[\ln\left(1 + \frac{R}{a}(1 - \cos\beta)\right) + 1 - \cos\beta\right]$$
(1.20)

où k_{eau} est la conductivité thermique de l'eau, R le rayon de l'extrémité de la pointe, a = 0,15 nm l'épaisseur d'une couche monoatomique d'eau et $sin\beta = b_{ménisque}/R$. Comme indiqué sur la Figure 1.13, $b_{ménisque}$ est le rayon de contact du film d'eau. Il peut être calculé à partir de l'expression introduite par Sirghi [72] :

$$b_{m\acute{e}nisque} = \sqrt{\frac{r_1.F_{cap}}{\pi.\gamma}}$$
(1.21)

où F_{cap} est la force de capillarité, γ est la tension de surface du ménisque d'eau et r_1 est la distance comme indiqué sur la Figure 1.13. Généralement on détermine F_{cap} expérimentalement, à partir de courbes d'approche-retrait réalisées dans deux situations :

- 1) lorsqu'il existe un ménisque,
- 2) lorsque le ménisque est supprimé (température de pointe élevée),

la différence entre les forces d'adhésion mesurées dans les deux cas correspond à la force de capillarité F_{cap} . γ peut être déterminée expérimentalement (en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau sur l'échantillon) ou bien évaluée à partir des équations de Kelvin (1.22) [73] et des forces de capillarité [74]. Ces mêmes équations permettent également de déduire r_1 :

$$r_1 \simeq \frac{\gamma \cdot V_m}{R_{gas} \cdot T_{eau} \cdot \ln(rh)}$$
(1.22)

Chapitre I. Contexte et état de l'art de la mesure SThM

$$\gamma = \frac{F_{cap}}{4.\pi.R} \left(\frac{2.r_1}{2.r_1 + 3.a} \right)$$
(1.23)

avec $V_m = 1,8 \ 10^{-5} \ \text{m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$ le volume molaire de l'eau, $R_{gas} = 8,31 \ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante universelle des gaz parfaits, T_{eau} la température du film d'eau et rh le taux d'humidité.

Les résistances d'interface G_{inter1} et G_{inter2} peuvent être déterminées en connaissant la conductance thermique par unité de surface $(g_{inter1}$ et $g_{inter2})$ entre l'eau et les matériaux de la pointe et de l'échantillon et l'aire de contact (S_{inter}) :

$$G_{inter} = g_{inter} S_{inter}$$

 g_{inter1} et g_{inter2} peuvent être déterminées par les théories AMM (« Acoustic Mismatch Model » en anglais) et DMM (« Diffuse Mismatch Model » en anglais).

Pic [42] a évalué, pour une pointe SThM KNT et différents échantillons, G_{eau} variant entre 40 nW.K⁻¹ et 120 nW.K⁻¹. Les conductances d'interface (G_{inter}) ont été estimées par AMM et DMM et varient de 1 nW.K⁻¹ à 150 nW.K⁻¹ [42]. Pour la pointe et les matériaux étudiés, les conductances d'interface et à travers l'eau sont environ du même ordre de grandeur, mais d'autres études montrent que le transfert par le film d'eau est négligeable comparé à la résistance thermique induite par les interfaces [64]. Ainsi Shi *et al.* [64] évaluent une conductance thermique globale du ménisque en ne considérant que les conductances d'interfaces de $G_{ménisque} = 6,7 \pm 1,5$ nW.K⁻¹ pour une pointe SThM thermocouples sur un film mince d'or. Une autre étude menée par Assy [53][71] montre que la conductance thermique maximale $G_{ménisque}$ entre une pointe SThM KNT en contact sur du polyimide ou du germanium est de l'ordre de 13 nW.K⁻¹. Pour une pointe SThM Wollaston en contact sur du germanium, la valeur maximale de $G_{ménisque}$ est de l'ordre de 200 nW.K⁻¹. Le Tableau 1.6 répertorie quelques conductances thermiques, de la littérature, liées au transfert thermique par le ménisque d'eau entre une pointe SThM et un échantillon ($G_{ménisque}$).

La dispersion des valeurs déterminées dans les différentes études est représentative de la difficulté à correctement caractériser le ménisque d'eau. Cependant les résultats démontrent que la conductance thermique par le ménisque d'eau reste négligeable devant celle de l'air [53][64]. Il est par ailleurs possible d'éliminer le ménisque d'eau en travaillant à des températures élevées ou à des pressions très faibles [71].

	G	Échantillon	Référence
Pointe Wollaston	$G_{m\acute{e}nisque} = 1-30 \ \mu \mathrm{W.K^{-1}}$	Matériaux massifs de différente conductivité thermique	[67]
	$G_{m\acute{e}nisque} = 200 \text{ nW.K}^{-1}$	Polyimide et germanium	[53]
Pointe KNT	$G_{eau} = 40-120 \text{ nW.K}^{-1}$ $G_{inter} = 1 - 150 \text{ nW.K}^{-1}$	Silicium et SiO ₂	[42]
	$G_{m\acute{e}nisque} = 13 \text{ nW.K}^{-1}$	Polyimide et germanium	[53]
Pointe Si dopé	$G_{m\acute{e}nisque} < 35 \pm 10 \ \mathrm{nW.K^{-1}}$	Polyimide	[75]

Tableau 1.6 : Conductance thermique liée au transfert thermique par le ménisque d'eau entre différente pointe SThM et un échantillon.

1.3.2.5 Transfert par le contact solide-solide

Le transfert thermique par le contact solide-solide est décrit par une conductance d'interface G_{int} qui est liée à la discontinuité entre les deux solides et traduit une différence d'impédance acoustique des deux milieux à l'interface. Les phonons ne sont pas correctement transmis et l'énergie thermique se

diffuse dans le milieu environnant, ce qui induit un saut de température à l'interface. On parle aussi de résistance de Kapitza. La conductance thermique d'interface s'écrit pour un contact sous forme de disque :

$$G_{int} = \frac{\pi . b_{s-s}^2}{r_{int}}$$
(1.24)

où r_{int} représente la résistance thermique surfacique entre les deux solides. r_{int} est caractéristique des matériaux en contact. Ses valeurs peuvent être déterminées par d'autres méthodes expérimentales comme la thermoréflectance, ou bien être calculées semi-analytiquement par les théories AMM ou DMM [76]. Il est également possible de l'évaluer numériquement par calculs atomistiques (ab initio ou dynamique moléculaire).

On peut ajouter, en série à la conductance thermique G_{int} , une conductance thermique à l'extrémité de l'apex G_{apex} . Cette dernière est plus ou moins importante selon la géométrie, les dimensions et les matériaux des pointes. Cette conductance thermique est d'autant plus faible que les dimensions du contact sont faibles et que le libre parcours moyen des matériaux sont grands. C'est notamment le cas pour les sondes en silicium dopé pour lesquelles le libre parcours moyen du silicium ($\Lambda_{Si} \sim 200$ nm) est largement supérieur aux dimensions de l'extrémité de la pointe, dont le rayon de courbure est de l'ordre de 10 - 20 nm. Il faut alors considérer une résistance thermique qui peut, comme pour celle dans l'échantillon, être diffusive et balistique. La conductance thermique de l'extrémité de la pointe G_{apex} s'exprime également par le modèle de Wexler (1.6) en prenant en compte les paramètres de la pointe : k_p , Λ_p et R qui sont respectivement la conductivité thermique, le libre parcours moyen et le rayon de courbure de la pointe.

La conductance thermique globale du transfert thermique lié au contact solide-solide (G_{s-s}) peut être exprimée comme :

$$G_{s-s} = \frac{1}{\frac{1}{G_{apex}} + \frac{1}{G_{int}}}$$
(1.25)

Le Tableau 1.7 répertorie quelques conductances thermiques, de la littérature, liées au transfert thermique par le contact solide-solide entre une pointe SThM et un échantillon.



Figure 1.14 : Transfert thermique au contact solide-solide et conductances thermiques associées.

	Conductance thermique G	Échantillon	Référence
Deinte Wellegten	$G_{s-s} = 1,7 \ \mu W.K^{-1}$	Matériaux massif de différente conductivité thermique	[67]
Pointe wonaston	$G_{s-s} = 7,3 \ \mu W.K^{-1}$	Alliage de tellurure de bismuth Verre	[68]
Pointe KNT	$G_{s-s} = 1,3 \ \mu W.K^{-1}$	Echantillon massif de silicium, dans le vide	[77]
	$G_{s-s} = 40 \text{ nW.K}^{-1}$	Ligne chauffante (couche mince de platine sur SiO ₂ (1 μ m) et Si (500 μ m))	[69]
Pointe Si dopé	$G_{int} = 100 \text{ nW.K}^{-1}$ $G_{ech} = 10 \text{ nW.K}^{-1}$	Couche mince de polystyrene	[78]
	$G_{s-s} = 0.5 \ \mu W.K^{-1}$	Echantillon massif de silicium, dans le vide	[77]

Tableau 1.7 : Conductance thermique liée au transfert thermique par le contact solide-solide entre différente pointe SThM et un échantillon.

Il est évident par l'expression de G_{int} (1.24) et $G_{ech_{s-s}}$ (1.6) que la connaissance du rayon de contact solide-solide b_{s-s} est capitale pour correctement évaluer la conductance thermique par le contact solide-solide. Différents modèles mécaniques décrivent le contact solide-solide entre une pointe AFM et une surface plane à des échelles sub-micrométriques.

Modèles mécaniques du contact solide-solide

<u>Le modèle de Hertz</u> décrit le contact entre une sphère et un plan, en considérant des déformations élastiques au niveau de la zone de contact. Sous l'effet d'une force extérieure, la sphère se déforme et s'enfonce dans le solide plan augmentant le rayon de contact. Le développement complet de la théorie de Hertz donne une expression du rayon de contact :

$$b_{s-s}^{Hertz} = \sqrt[3]{\frac{R.F}{E^*}}$$
(1.26)

où F est la force appliquée, R le rayon de la sphère et E^* le module d'Young généralisé tel que

$$\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_{ech}^2}{E_{ech}} + \frac{1 - \nu_p^2}{E_p} \right)$$
(1.27)

avec E_{ech} , E_p et v_{ech} , v_p les modules d'Young et les coefficients de Poisson des matériaux de l'échantillon et de la pointe respectivement.

La principale limite de ce modèle est l'absence de prise en compte des effets d'adhésion entre les deux solides. Or, étant donné les dimensions des objets, les forces d'adhésion ne peuvent être négligées. Deux modèles, proposés par Johnson *et al.* [79] et Derjaguin *et al.* [80], permettent de considérer les forces d'adhésion (F_{ad}) et d'exprimer le rayon de contact corrélé.

Le <u>modèle de Johnson-Kendall-Roberts (JKR)</u> complète la théorie de Hertz en supposant que les forces d'adhésion (F_{ad}^{JKR}) ont une étendue spatiale infinitésimale et ne s'appliquent que dans la zone de contact (Figure 1.15 (a)). Elles s'expriment en fonction du travail d'adhésion entre les deux matériaux (W) :

$$F_{ad}^{JKR} = \frac{3}{2}\pi . R. W$$
 (1.28)

Par rapport à la théorie de Hertz, l'introduction de ces forces d'adhésion entraine une légère augmentation de la zone de contact.



Figure 1.15 : Schémas représentant les forces d'adhésion et les déformations pour le modèle (a) JKR et (b) DMT [81].

Le <u>modèle de Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)</u> considère quant à lui un contact similaire à celui de la théorie de Hertz et prend en compte les forces d'adhésion (F_{ad}^{DMT}) en introduisant une contrainte supplémentaire due aux forces de van de Waals (Figure 1.15 (b)). De ce fait, les forces d'adhésion agissent sur une zone légèrement plus grande que la zone de contact. Les forces d'adhésion s'expriment alors comme :

$$F_{ad}^{DMT} = 2. \pi. R. W$$
 (1.29)

Pour le modèle DMT, le rayon de contact est alors déterminé par la théorie de Hertz (1.26) pour laquelle la force appliquée correspond à la somme de F et de F_{ad} . Quelques paramètres caractéristiques du contact de chaque modèle sont explicités dans le Tableau 1.8.

Étant donné la définition des deux modèles, il est généralement considéré que la théorie de JKR est plus adaptée pour des pointes larges et des surfaces souples (faible module de Young), tandis que la théorie de DMT convient pour les pointes fines et les surfaces dures avec peu d'adhésion (module de Young élevé). Il convient de préciser que les modèles évoqués ci-dessus, Hertz, JKR et DMT s'appliquent pour les déformations élastiques ce qui n'est pas le cas lors de l'étude de polymères pour lesquels les déformations obtenues sont des déformations plastiques [82].

	Hertz	JKR	DMT
Force d'adhésion F_{ad}	$F_{ad}^{Hertz} = 0$	$F_{ad}^{JKR} = \frac{3}{2}\pi RW$	$F_{ad}^{DMT} = 2\pi RW$
Rayon de contact à zéro force appliquée b ₀	$b_0^{Hertz} = 0$	$b_0^{JKR} = \sqrt[3]{\frac{6\pi WR^2}{E^*}} = \sqrt[3]{\frac{4F_{ad}^{JKR}R}{E^*}}$	$b_0^{DMT} = \sqrt[3]{\frac{2\pi W R^2}{E^*}}$ $= \sqrt[3]{\frac{F_{ad}^{DMT} R}{E^*}}$
Rayon de contact à la séparation bs	$b_s^{Hertz} = 0$	$b_{s}^{JKR} = \sqrt[3]{\frac{3\pi WR^{2}}{2E^{*}}} = \sqrt[3]{\frac{F_{ad}^{JKR}R}{E^{*}}}$	$b_s^{DMT} = 0$
Rayon de contact lorsqu'une force (F) est appliquée	$b_{s-s}^{Hertz} = \sqrt[3]{\frac{RF}{E^*}}$	$b_{s-s}^{JKR} = \sqrt[3]{\frac{R}{E^*}} (F + 2F_{ad}^{JKR} + \sqrt{4F_{ad}^{JKR}F + (2F_{ad}^{JKR})^2}$	$b_{S-S}^{DMT} = \sqrt[3]{\frac{R}{E^*}(F + F_{ad}^{DMT})}$

Tableau 1.8 : Paramètres des modèles de Hertz, JKR et DMT pour une pointe sphérique et une surface plane.

1.3.3 Synthèse du transfert thermique du système pointe-échantillon

La description du système pointe-échantillon met en avant les différents transferts thermiques existants. Une majorité du transfert se fait au sein de la sonde et du levier. L'échange thermique avec l'échantillon peut se faire par quatre mécanismes différents dans des proportions inégales. Deux situations majeures sont à distinguer, la première lorsque les mesures sont réalisées sous air ambiant et la seconde sous vide.

<u>Sous air ambiant</u>, la majorité du transfert entre la pointe et l'échantillon se fait par conduction via les molécules d'air, il est alors très courant de négliger le transfert radiatif. Le transfert par le contact mécanique comprend à la fois le transfert solide-solide et le transfert par le ménisque d'eau s'il existe.

<u>Sous vide</u>, le transport par conduction par les molécules d'air est supprimé et le transport dominant, lorsque le contact est établi est celui via le contact mécanique. Dans la suite du travail présenté, le transport radiatif est également considéré négligeable lors des mesures sous vide primaire.

1.4 Mesure quantitative

Au début du développement de la technique SThM, les mesures réalisées étaient plutôt qualitatives, et mettaient en avant des contrastes thermiques ou des comparaisons entre deux matériaux. Ces dernières années, les mesures quantitatives en SThM se développent et il devient alors nécessaire d'étalonner la technique pour correctement interpréter les résultats. De nombreux paramètres influencent la mesure SThM qu'il convient également d'identifier afin de mieux comprendre les mécanismes du transfert thermique au sein du système pointe-échantillon.

1.4.1 Objets d'étude par SThM

Les mesures SThM ont été dédiées à l'étude de multiples matériaux nanostructurés pour des mesures de thermométrie, de conductivité thermique ou bien de température de changement de phase. Le Tableau 1.9 répertorie quelques échantillons nanostructurés étudiés par SThM. On trouve principalement des couches minces ou membranes mais également des nanorubans ou nanofils.

Pointe STHM	Échantillons	Référence
	Thermométrie	
KNT	Nanorubans de graphène	[83]
	Mesure de conductivité thermique	
	Couche mince poreuse de Bi2Te3 et Bi2Se3 sur un substrat de verre	[68]
Pointe	Silicium mésoporeux irradié à l'aide d'ions lourds	[84]
Wollaston	Membrane de silicium suspendue (phononique)	[49] [85]
	Couche mince de SiO ₂ de différentes épaisseurs	[86]
Pointe KNT	Nanofil de silicium	[87]
	Nanofil de silicium	[88]
Pointe Si	Couche(s) monoatomique(s) de graphène sur un substrat SiC	[89]
dopé	Matériaux biologiques	[90]
	Mesure de température de changement de phase	
Pointe Wollaston	Couche mince de polymère sur substrat	[91]
Pointe Si	Polymères de différentes microstructures	[92]
dopé	Couche mince de polymère	[93]

Tableau 1.9 : Échantillons nanostructurés étudiés par SThM.

1.4.2 Étalonnage

Pour mesurer des grandeurs quantitatives (température, conductivité thermique, température de changement de phase) par microscopie SThM sur des échantillons inconnus, différents étalonnages sont à prévoir [94]. Dans un premier temps, il faut caractériser la pointe SThM utilisée, c'est-à-dire dans le cas des pointes thermorésistives, avoir la relation entre le mesure électrique (résistance, courant ou tension électrique) et la température de l'élément résistif. Puis, il convient d'étalonner la technique de mesure, que ce soit pour la thermométrie, la mesure de conductivité thermique ou de température de changement de phase, à partir d'échantillons de référence ou de systèmes dédiés à ce but. Un étalonnage comprend également un protocole expérimental permettant de s'assurer de la fiabilité et de la reproductibilité des mesures topographiques et thermiques obtenues.



1.4.2.1 Étalonnage de la sensibilité de la pointe SThM

Figure 1.16 : Systèmes microélectroniques dédiés à l'étalonnage des pointes SThM. (a) lignes métalliques [95] et (b) membrane pour réaliser une mesure du bruit de Johnson [96].

L'étalonnage de la pointe SThM a pour objectif d'établir la correspondance entre les mesures électriques, mécaniques ou optiques, selon le type de pointe utilisée, et la température de l'élément résistif [8]. Pour le cas précis des pointes SThM thermorésistives, plusieurs techniques existent, parfois spécifiques à certaines pointes ou alors adaptées à toutes.

Une première technique, adaptée à l'ensemble des pointes, consiste à chauffer l'ensemble de la pointe par un système extérieur, généralement un four ou bien un liquide [97], et de mesurer la variation de la résistance électrique correspondante. Cette solution est relativement simple d'utilisation mais induit un biais de mesure par rapport à un échauffement par effet Joule. En effet, lorsque la pointe est entièrement chauffée de manière homogène, l'ensemble des éléments résistifs de la pointe est chauffé et participe donc à la variation de la résistance électrique mesurée. Par contre, lors d'un échauffement localisé par effet Joule, un champ de température non homogène apparaît, qui intervient dans la variation de la résistance électrique totale. Ce problème est notamment important en raison du fait que les pointes sont des mesures à deux points, qui n'éliminent pas les résistances d'accès contrairement à une mesure à quatre points. Il est cependant possible pour certaines pointes, connaissant la géométrie, les dimensions et les matériaux, de prendre en compte cette différence pour obtenir la caractéristique résistance électrique-température $R_{el} = f(T)$ de l'élément résistif d'intérêt uniquement. Pour chacune des trois pointes SThM étudiées, la méthode et le détail des calculs sont donnés dans le chapitre II.

La seconde méthode utilisée pour l'étalonnage des pointes SThM est l'utilisation d'un échantillon actif spécialement dédié à cela [96], [98], [99]. L'échantillon d'étalonnage peut être une ligne métallique déposée sur un substrat et chauffée par effet Joule [65][95][100] (Figure 1.16 (a)). Dobson *et al.* ont quant à eux développé un microsystème électronique basé sur la mesure du bruit de Johnson d'une

membrane métallique [96], présenté sur la Figure 1.16 (b). La température précise de l'échantillon est connue et la pointe est amenée au contact de celui-ci. Cette méthode a l'avantage de chauffer principalement l'élément résistif comme lors de l'échauffement par effet Joule, mais a l'inconvénient de négliger l'écart de température existant entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon.

D'autres propositions d'étalonnage de pointe SThM spécialement développées pour un type de pointe existent [101] notamment basées sur la spectroscopie Raman [83] ou bien sur la mesure de la température de changement de phase de polymères [102].

1.4.2.2 Étalonnage de la technique de mesure

Thermométrie

Pour faire des mesures de thermométrie, l'étalonnage de la pointe en température par un système dédié comme décrit dans la section précédente est généralement utilisé.

Conductivité thermique

L'étalonnage en conductivité thermique se fait par des mesures expérimentales sur des échantillons massifs de référence de conductivité thermique connue variant généralement de 0,1 W.m⁻¹.K⁻¹ à quelques centaines de W.m⁻¹.K⁻¹. Une courbe d'étalonnage présentant le signal thermique en fonction de la conductivité thermique est obtenue [44][97][103]–[105]. Le signal thermique représenté est très variable d'une étude à une autre, étant parfois la résistance thermique de la pointe [105], ou bien la différence de puissance électrique de la sonde entre la situation hors contact et en contact normalisée ($\Delta P/P$) [44][103][104] ou encore la conductance thermique définie comme la puissance électrique de sonde divisée par l'augmentation de la température par rapport à l'ambiant (P/θ) [97].

Température de changement de phase

La détection par SThM des températures de changement de phase d'une surface de polymér peut se faire en suivant les variations des différents signaux relatifs à la pointe SThM (résistance électrique, puissance électrique dissipée, déflexion du levier, ...) en fonction de la température [78]. Afin d'obtenir des valeurs quantitatives de température de changement de phase, il est nécessaire d'étalonner la méthode. La société Anasys Instrument propose une méthode d'étalonnage basée sur la mesure de la déflexion de la pointe en fonction de la puissance électrique de la pointe sur trois polymères massifs de référence dont les températures de changement de phase sont connues [106]. Avec l'augmentation de la température, l'état du polymère varie d'un état solide à un état liquide induisant des variations caractéristiques du signal de déflexion du levier permettant d'identifier la puissance nécessaire pour atteindre la température de changement de phase des polymères. Ces mesures permettent d'établir une courbe d'étalonnage Température = f (Puissance) qui peut être utilisée pour déterminer la température de changement de phase inconnue d'un échantillon. Nelson *et al.* [78] proposent d'étalonner en température la pointe au préalable pour obtenir directement la correspondance entre la déflexion et la température : Déflexion = f (Température).

Quelle que soit la mesure réalisée par SThM, il est utile de développer un protocole de mesure pour s'assurer de la fiabilité et de la reproductibilité des résultats et ainsi pouvoir déterminer les caractéristiques d'un échantillon inconnu par comparaison avec les courbes/mesures d'étalonnage. Les protocoles suivis pour des mesures SThM sont peu détaillés et discutés dans la littérature existante. La pratique répandue dans certaines études est de comparer le signal thermique mesuré hors contact loin de l'échantillon et en contact sur l'échantillon. Cependant il n'y a pas d'homogénéité dans la pratique de protocole, ce qui ne facilite pas la comparaison des résultats d'une étude à une autre.

Il faut également noter qu'il n'y a quasiment pas d'études statistiques sur la répétabilité des mesures, que ce soit avec une même pointe sur un même échantillon ou bien avec des pointes différentes. Les mesures SThM correspondent généralement à une expérience précise et spécifique réalisée avec une pointe, un échantillon, un environnement et des conditions expérimentales particulières qui rendent difficile la généralisation et la comparaison des résultats d'une étude à une autre. Une attention particulière sera donc accordée à ce point dans cette thèse.

1.4.3 Paramètres d'influence

1.4.3.1 Matériaux

À la fois les matériaux des pointes SThM et des échantillons étudiés influent sur le transfert thermique du système. Le transfert conductif au sein des matériaux est déterminé, entre autre, par la conductivité thermique des matériaux et donc par la nature de leurs porteurs d'énergies [107]. Le Tableau 1.10 détaille la nature des porteurs d'énergie principaux en fonction des catégories des matériaux. La caractéristique déterminante, lors de l'étude de système à des échelles sub-micrométriques, est le libre parcours moyen de ces porteurs (Λ) qui détermine la distance moyenne entre deux de leurs collisions successives. Pour les métaux, les porteurs d'énergies sont les électrons et, quel que soit le métal considéré, leur libre parcours moyen est au plus égal à $\Lambda_{métal} \sim 30$ nm [108]. Pour les solides cristallins, les porteurs d'énergie majoritaires sont les phonons, ou des modes de vibrations similaires, dont le libre parcours moyen moyenné dépend du matériau, et peut varier de quelques angströms à plusieurs centaines de nanomètres. À titre d'exemple, on peut citer le libre parcours moyen moyenné² de la silice, du germanium et du silicium à 300 K qui sont égaux à $\Lambda_{Silice} \sim 1$ nm, $\Lambda_{Germanium} \sim 100$ nm et $\Lambda_{Silicium} \sim 200$ nm respectivement.

Milieu		Porteurs d'énergie	Libre parcours moyen (300 K)	Référence
Gaz, Liquide		Moléculos	Air ambiant : $\Lambda_{air} \sim 60 \text{ nm}$	[108]
		Molecules	Eau liquide : $\Lambda_{eau} \sim 0.3 \text{ nm}$	[109]
	Métallique	Electrons	Tous les métaux : $\Lambda_{\text{métal}} \leq 30 \text{ nm}$	[108]
Solide	Cristallin	Dhonong ou modog do	Silice : $\Lambda_{\text{Silice}} \sim 1 \text{ nm}$	[107]
		vibrations associáes	Germanium : $\Lambda_{\text{Silice}} \sim 100 \text{ nm}$	[110]
			vibrations associees	Silicium : $\Lambda_{\text{Silicium}} \sim 200 \text{ nm}$
Polymère		Vibration d'atomes le long	Qualquag nm	[108]
		d'une chaine moléculaire	Queiques IIII	[108]

Tableau 1.10 : Porteurs d'énergie caractéristiques des différents milieux et valeurs du libre parcours moyen à 300 K de quelques matériaux couramment utilisés.

Au-delà des caractéristiques thermiques des matériaux, les caractéristiques mécaniques et thermomécaniques sont également déterminantes lors du transfert thermique par le contact solide-solide. Comme décrit dans la partie 1.3.2.5, le module d'Young et le coefficient de Poisson influent sur le rayon du contact mécanique entre la pointe et la surface de l'échantillon.

1.4.3.2 Dimensions et géométries

Les géométries et les dimensions des pointes SThM annoncées par les fournisseurs sont des valeurs moyennes données avec une certaine tolérance qui n'est que rarement précisée et peut s'avérer importante. Il est donc utile de vérifier pour chaque pointe les valeurs précises. Il peut également arriver que ces dimensions, notamment celles de l'extrémité des pointes, varient au cours des mesures expérimentales. Un contrôle régulier peut alors s'avérer utile.

² Pour les cristaux, distribution de libres parcours moyens

Les dimensions sub-micrométriques existantes au sein du système pointe-échantillon introduisent un régime de conduction balistique. La diminution des dimensions concerne l'extrémité de la pointe SThM, mais peut également être relatif à l'échantillon. En effet certaines structurations de l'échantillon (film mince, design particulier, ...) peuvent également induire un transfert balistique. Ces structurations peuvent être désirées et précisément réalisées au sein ou en surface de l'échantillon mais peuvent également être présentes via des phénomènes naturels et spontanés existants à la surface de l'échantillon (rugosité, contamination, oxyde natif, ...).

1.4.3.3 État de surface

L'état de surface concerne à la fois la surface de la pointe SThM et celle de l'échantillon. Plusieurs phénomènes peuvent altérer l'état de surface sur des dimensions allant de plusieurs dizaines de nanomètres (contamination, rugosité), à quelques nanomètres (oxyde natif) ou même de l'ordre de l'échelle atomique (reconstruction de surface). La Figure 1.17 schématise la modification du contact induite par trois de ces états de surface :

- (a) Le contact entre une surface rugueuse et une pointe SThM
- (b) Le contact par l'intermédiaire d'une contamination
- (c) L'oxyde natif sur les surface de l'échantillon et de la pointe



Figure 1.17 : Contact entre une pointe SThM et un échantillon pour trois états de surface : (a) une surface rugueuse, (b) une contamination de surface et (c) une couche d'oxyde natif.

- Rugosité

La rugosité de surface (Figure 1.17 (a)) modifie le contact mécanique entre la pointe SThM et la surface de l'échantillon par rapport à une surface plane ou très peu rugueuse. Les rugosités induisent des multicontacts discontinus et réduits, ce qui, dans la majorité des cas, diminue le contact total par rapport à celui existant sur une surface plane. Il peut exister une situation pour laquelle le contact est amélioré par la rugosité de surface, il faut pour cela que les rugosités de la surface et de la pointe soient complémentaires. Il est également important de préciser que le transfert thermique par conduction peut être modifié au niveau d'une surface rugueuse si la taille des aspérités est inférieure au libre parcours moyen des porteurs d'énergie du matériau conduisant alors à un transport balistique. Enfin les rugosités modifient également la forme du ménisque d'eau entre la pointe et la surface [70][111]. La forme du ménisque entre une ou plusieurs surfaces rugueuses est difficile à prévoir car de nombreux paramètres entrent en jeu comme l'hydrophobie des matériaux, la pression, le taux d'humidité, la taille des aspérités... [111]. Certaines situations peuvent étendre le ménisque d'eau, à l'inverse d'autres configurations réduisent voire éliminent le ménisque d'eau. Dans la littérature, différents modèles ont été proposés pour l'étude du transfert thermique entre une pointe SThM et une surface rugueuse par Gotsmann et al. [112] et Majumdar et al. [113]. Ces modèles sont détaillés et comparés à des mesures expérimentales dans la suite de cette étude dans le chapitre III, section 3.4.1.3.

- Contamination

La présence d'une contamination sur la surface ou bien à l'extrémité de la pointe SThM altère le contact et le réduit aux dimensions de la contamination. La présence d'une contamination peut être détectée lors d'imagerie SThM lorsqu'un motif est répété périodiquement sur l'image. Selon l'adhésion de la contamination à la surface et le sens du scan, le motif peut être plus ou moins visible. Il existe quelques procédures de nettoyage selon les pointes et les surfaces utilisées. Une possibilité pour essayer de supprimer une contamination peut être de réaliser des scans sur un échantillon dans les différentes directions du plan de l'échantillon (x et y) pour que la contamination se décroche. Si cela ne suffit pas, on peut également chauffer fortement la pointe pour évaporer la contamination. Cette méthode est adaptée essentiellement pour les pointes qui peuvent être chauffées de plusieurs centaines de degrés. Enfin une autre possibilité peut être de nettoyer la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe dans de l'acétone.

- Oxyde natif

Les états de surface des échantillons et des pointes SThM peut également être modifié sous certaines conditions par l'apparition d'une couche d'oxyde natif. En effet, sur les métaux et les semi-conducteurs il se forme spontanément sous air ambiant une couche d'oxyde d'une épaisseur de quelques nanomètres [49][114]. L'influence de cette couche sur les mesures SThM a peu été étudiée et est généralement négligée.

- Effets de surface

Enfin, on peut également noter l'effet de la reconstruction de surface à l'échelle atomique qui peut éventuellement avoir un effet sur l'état de surface et impacter le transfert thermique. L'arrangement géométrique des atomes à la surface d'un solide est, dans certains cas, différent de ce qu'il est en volume. Cela peut être expliqué, qualitativement, par la nécessité de minimiser l'excès d'énergie superficielle produit par la coupure de liaisons (liaisons pendantes instables), lors de la création de la surface. Ce réarrangement peut être plus ou moins important selon le matériau. Dans le cas du silicium, la reconstruction de surface produit une structure bien différente de celle existante en volume.

1.4.3.4 Environnement (pression, température, humidité)

L'environnement dans lequel sont réalisées les expériences SThM est déterminant pour les mécanismes de transfert thermique existants. L'environnement peut être décrit par le milieu (gaz, liquide) dans lequel sont faites les mesures et les paramètres associés : la pression, la température (de la pièce, de la pointe et de l'échantillon) et le taux d'humidité.

Sous air ambiant, à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 100°C, l'ensemble des mécanismes de transfert thermique existent. L'augmentation de la température de la pointe permet de diminuer jusqu'à éliminer le ménisque d'eau et donc le transfert thermique associé [53]. De la même manière, une diminution de la pression limite ou supprime le transfert thermique par conduction par les molécules d'air [47].

Il existe également des études montrant la possibilité de réaliser des mesures SThM en immersion dans un liquide [115]. L'étude menée par Tovee *et al.* [116] (iSThM) démontre notamment que le mécanisme de transfert thermique dominant est le liquide et que la résolution spatiale est similaire à celle évaluée dans l'air avec la même pointe, c'est-à-dire environ 50 nm. Il est également mis en avant que cette configuration permet d'éviter l'attraction due aux forces capillaires et permet ainsi de réaliser des mesures hors contact au plus proche de la surface.

Dans cette section, un certain nombre de paramètres influençant les mesures SThM ont été listés mettant ainsi en évidence la complexité du système pointe-échantillon et la multitude de facteurs à considérer lorsque l'on souhaite obtenir des mesures quantitatives. Les mesures thermiques SThM, comme schématisé sur la Figure 1.18, dépendent des paramètres de la pointe SThM, de l'échantillon et de l'environnement qui sont, pour un certain nombre, interconnectés.



Figure 1.18 : Schéma des paramètres influençant la mesure SThM au sein du système pointe-échantillon.

1.4.4 Température de changement de phase de polymères

Une des mesures possibles par microscopie SThM est la détermination de température de changement de phase de polymères. Pour correctement comprendre et interpréter ces mesures, un bref rappel sur les polymères et leurs caractéristiques thermiques est ici proposé. L'intérêt de la technique SThM pour ce type d'analyse est ensuite discuté.

1.4.4.1 Polymères et propriétés thermophysiques

Les polymères sont des macromolécules constituées d'unités fondamentales identiques ou non, appelées monomères, reliées par des liaisons covalentes fortes. La structure chimique, la disposition des monomères et la forme des macromolécules déterminent les propriétés physiques et thermiques du polymère [117]–[119]. Selon l'organisation générale et/ou locale des chaînes du polymère, deux grandes catégories sont identifiées : les polymères amorphes, qui ne présentent aucune phase cristalline et n'ont pas de structure de longue portée, et les polymères semi-cristallins, qui possèdent à la fois une phase amorphe et une phase cristalline. La structure cristalline est caractérisée par la répétition périodique dans l'espace d'une maille élémentaire qui génère des zones ordonnées. Ces zones ordonnées se traduisent par l'alignement parallèle des chaînes entre elles (Figure 1.19). Le taux de cristallinité d'un polymère dépend de nombreux paramètres, comme la taille et la forme des monomères, la masse moléculaire, le procédé de fabrication, le degré de polymérisation, la vitesse de refroidissement, Cependant un polymère ne pourra jamais être totalement cristallin (90 % de phase cristalline au maximum [117]), c'est pourquoi on parle de polymères semi-cristallins. Par contre un polymère avec une seule phase amorphe existe. Les deux phases caractéristiques d'un polymère, cristalline ou amorphe, varient avec la température de manière différente, notamment leurs températures de changement de phase qui sont différentes.



Figure 1.19 : Schéma d'un polymère semi-cristallin avec une phase cristalline et une phase amorphe [120].

La <u>phase amorphe</u> se distingue par sa température de transition vitreuse (T_g pour glass transition temperature en anglais) qui délimite le passage d'un état solide vitreux (en dessous de T_g) à un état liquide (au-dessus de T_g). Pour certains polymères, l'état liquide est d'abord caractérisé par un état caoutchouteux puis une fois la température de fluidification (T_s pour softening temperature en anglais) atteinte devient liquide [121] (Figure 1.20). Pour d'autres polymères, dont la masse moléculaire est très faible notamment, l'état caoutchouteux est quasiment inexistant et le polymère passe d'un état vitreux à un état liquide directement [117][118].

La <u>phase cristalline</u> est caractérisée par une température de fusion (T_m , pour *melting temperature* en anglais) qui détermine la transition entre l'état solide (en dessus de T_m) et liquide (au-dessous de T_m). Un polymère semi-cristallin a donc une T_g correspondant à sa phase amorphe et une T_m correspondant à sa phase cristalline (Figure 1.20) qui est forcément supérieure à la T_g .

Pour déterminer les températures de changement de phase d'un polymère, plusieurs méthodes existent se basant sur les variations des propriétés mécaniques et thermiques des polymères à ces températures. Le Tableau 1.11 répertorie quelques techniques expérimentales et les propriétés mesurées permettant de déterminer notamment les températures de changement de phase. À titre d'exemple, la Figure 1.20 schématise les variations du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère amorphe et un semi-cristallin mettant en évidence les changements caractéristiques à T_g et T_m .



Figure 1.20 : Variation schématisée du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère amorphe et un semicristallin.

La méthode la plus utilisée pour déterminer les températures de changement de phase de polymère massif reste la calorimétrie différentielle par balayage (DSC), mais avec le développement des matériaux structurés cette technique atteint ses limites. Par exemple, l'étude des couches minces de polymère sur substrat ne peut pas se faire par DSC car la quantité de polymère est insuffisante pour la technique [122]. Il existe également des situations où une analyse locale (et non globale comme avec la DSC) est nécessaire, par exemple si l'on souhaite caractériser les températures de changement de phase de chaque polymère constituant un copolymère [93]. Différentes techniques microscopiques se sont alors développées pour caractériser à une échelle microscopique ou sub-micrométrique la structure, la mécanique et la thermique des polymères. Parmi celles-ci les microscopies à sonde locale, se sont rapidement développées pour l'étude des polymères permettant à la fois des analyses chimique, mécanique, optique et thermique ultra-locales [123][124].

Techniques expérimentales	Propriétés
- Calorimétrie différentielle par balayage	Enthalpie
"Differential scanning calorimetry" (DSC)	Capacité thermique (C_p)
- Analyse thermique différentielle	
"Differential thermal analysis" (DTA)	
- Analyse thermomécanique	Volume spécifique
"Thermal mechanical analysis" (TMA)	Coefficient de dilatation thermique
- Analyse thermomécanique dynamique	Module d'Young (<i>E</i>)
"Dynamic mechanical thermal analysis" (DMTA)	Module de cisaillement (G)
- Dilatométrie	
- Analyse thermogravimétrique	Masse
"Thermogravimetric analysis" (TGA)	
- Analyse thermique optique	Propriétés optiques
"Thermal optical analysis" (TOA)	
- Microscopie en lumière polarisée	
- Analyse thermique diélectrique	Constantes diélectriques
"Dielectric thermal analysis" (DETA)	Polarisabilité
- Spectroscopie diélectrique	Mobilité des segments des chaînes

Tableau 1.11 : Méthodes expérimentales et propriétés mesurées permettant de déterminer les variations des propriétés thermomécaniques des polymères.

1.4.4.2 Microscopie thermique à sonde locale appliquée aux polymères

L'utilisation d'une pointe SThM chauffée au contact d'une surface polymérique permet une analyse thermomécanique (TMA) locale pour identifier les différentes propriétés du matériau (coefficient de dilatation thermique, module d'Young et de cisaillement, température de changement de phase, ...) [15][125].

Les mesures de température de changement de phase par SThM sont largement répandues sur les <u>couches minces de polymère sur substrat</u> pour lesquelles, comme déjà noté précédemment, les mesures par DSC ne sont pas possibles. L'étude des propriétés thermiques au sein des couches minces de polymères est un sujet d'intérêt pour la communauté scientifique. Comme reporté ci-dessous plusieurs observations demeurent inexpliquées et sont sujettes à controverses. De nombreux paramètres entrent en jeu dans l'obtention des propriétés mécaniques et thermiques finales de la couche mince :

- Le choix du polymère utilisé (semi-cristallin ou amorphe) et son histoire.
- Le choix du substrat (matériau conducteur ou isolant, état de surface, ...).
- La technique de déposition et ses paramètres (spin-coating, temps, vitesse, solvant, ...).

Selon le choix des paramètres, on peut obtenir des échantillons de couches minces sur substrat présentant des réponses thermiques opposées. Par exemple, des mesures réalisées sur une couche mince de

poly(methyl methacrylate) (PMMA) sur un substrat de SiO_x avec une pointe Wollaston, présentent une augmentation de la température de transition vitreuse T_g lorsque l'épaisseur de la couche mince diminue [91]. À l'inverse des mesures réalisées par éllipsométrie sur une couche mince de PMMA sur un substrat en or montrent une diminution de T_g avec la diminution de l'épaisseur de la couche mince [126]. Dans le cas d'une couche mince de polystyrène (PS) sur un substrat de silicium, des résultats contradictoires ont été obtenus par différents groupes de recherche. Keddie *et al.* [127] et Gorbunov *et al.* [128] obtiennent une diminution de T_g avec la diminution de l'épaisseur de la couche mince (mesurée par SThM Wollaston) tandis que Wallace *et al.* [129] et Buenviaje *et al.* [122] obtiennent des résultats opposés par des mesures de réflectivité des rayons X et microscopie à sonde locale (SPM) respectivement. Buenviaje *et al.* [122] proposent, comme explication à ce résultat, l'existence d'un confinement thermique à la surface substrat/couche mince entrainant une modification locale de la couche mince à l'interface.

Ces différents résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation thermique montrent la disparité des comportements thermiques des couches minces de polymère sur substrat. Il n'existe à notre connaissance pas d'explication évidente à ces résultats même si les études s'accordent sur l'importance de l'adhésion couche mince/substrat.

1.4.5 Modélisation et simulation

La modélisation et la simulation du système pointe-échantillon est d'un grand intérêt pour comparer les mesures expérimentales et numériques. Cependant, étant donné la complexité du système pointe-échantillon, il est difficile de correctement décrire et intégrer l'ensemble des transferts thermiques dans les modèles et les simulations.

Le système pointe-échantillon peut être décrit de manière analytique par un ensemble de résistances thermiques en série ou en parallèle. Il est également possible de modéliser le système pointe-échantillon par un logiciel de simulation numérique, basé par exemple sur la méthode des éléments finis (COMSOL Multiphysics par exemple). Dans un premier temps, la pointe est caractérisée dans un cas simple et bien connu, par exemple hors contact dans l'air ambiant ou bien dans le vide. En comparant aux valeurs expérimentales cela permet de fixer certains paramètres dans le logiciel comme le coefficient de pertes conducto-convectives (h_{air}) dans l'air ambiant ou bien les pertes dans le levier [9][10][43]. Dans un second temps, la pointe est modélisée en contact avec l'échantillon. Il convient alors de déterminer la résistance thermique d'interface et de prendre en compte les transferts thermiques (diffusifs, balistiques) existants.

1.5 Conclusion

Ce chapitre a introduit la technique de mesure par microscopie thermique à sonde locale (SThM) qui permet une étude thermique localisée (à une échelle sub-micrométrique) des matériaux. Cette technique offre différents modes de fonctionnement permettant une étude en contraste de température ou bien de conductivité thermique. Elle est également adaptée pour la détermination de température de changement de phase de couches minces de polymères.

Le transfert thermique entre la pointe et l'échantillon est complexe et met en jeu de nombreux mécanismes et paramètres interconnectés liés à la pointe SThM, l'échantillon et l'environnement qu'il est nécessaire de correctement caractériser pour obtenir des mesures quantitatives.

On a pu voir qu'il existe un certain nombre de capteurs thermiques basés sur différentes techniques (thermoélectricité, dilatation thermique, fluorescence, thermorésistivité, ...). De plus chaque pointe thermique a sa géométrie, ses dimensions et ses caractéristiques thermiques. Il est alors nécessaire dans

un premier temps d'étalonner la pointe pour déterminer précisément sa géométrie, ses dimensions et sa température.

Les mécanismes du transfert thermique entre la pointe et l'échantillon sont au nombre de quatre et correspondent au transfert par le rayonnement, le transfert par le milieu environnant (gaz ou éventuellement liquide), le transfert par le ménisque d'eau et le transfert au contact solide-solide. Selon les conditions de l'expérience certains de ces transferts peuvent être fortement réduits ou même éliminés. Par exemple, si la température de pointe est suffisamment élevée, le ménisque d'eau est supprimé. Le transfert par rayonnement est généralement négligé (sauf s'il fait l'objet d'étude) car il est plus faible que les autres transferts thermiques. Sous air ambiant, le transfert dominant est celui réalisé par conduction via les molécules d'air. Le transfert thermique au contact regroupe généralement le transfert par le ménisque d'eau et celui par le contact solide-solide car il n'est pas évident de dissocier les deux.

Du fait des dimensions sub-micrométriques du système, certaines lois du transfert thermique existantes à l'échelle macroscopique ne sont plus valables. Par exemple le transfert par conduction n'est plus diffusif mais devient balistique lorsque les dimensions du système deviennent supérieures à celles du libre parcours moyen des porteurs d'énergie du milieu. Les faibles dimensions du contact solide-solide entrainent également une forte résistance thermique d'interface liée à la discontinuité entre les deux solides.

Les méthodes d'étalonnage et les protocoles de mesure existants dans la littérature sont souvent différents d'une étude à une autre et la comparaison des résultats est alors complexe. L'objectif de la suite de ce travail de thèse est de proposer une étude quantitative réalisée avec trois pointes SThM thermorésistives. Chaque pointe a dans un premier temps été étalonnée précisément de manière géométrique, électrique, mécanique et thermique (Chapitre II). Puis un étalonnage en conductivité thermique a été réalisé sur des échantillons de référence avec un protocole similaire appliqué à chaque pointe. De ces mesures, il est alors possible de comparer les conductances thermiques du transfert entre la pointe et l'échantillon. L'influence de la rugosité a également été évaluée sur ces trois pointes à partir d'échantillons spécialement conçus pour cela (Chapitre III). Le chapitre IV propose, dans une première partie, une application des courbes d'étalonnage en conductivité thermique des pointes sur un échantillon structuré d'intérêt. Puis dans une seconde partie, l'étude des températures de changement de phase de surfaces de polymères est réalisée. La méthode a d'abord été étalonnée sur des échantillons de référence, puis appliquée à l'étude des couches minces sur substrats.

Chapitre II. MONTAGE ÉLECTRIQUE ET ANALYSE DES POINTES THERMORÉSISTIVES

2.1 Introduction

Avant de caractériser quantitativement un système pointe-échantillon, il est nécessaire d'analyser la pointe seule, sans interaction avec un échantillon. Ce chapitre II est dédié à l'étude et la comparaison de trois pointes thermorésistives SThM de dimensions géométriques et matériaux différents. On s'appliquera à donner la méthode d'étalonnage de ces pointes le plus précisément possible. L'objectif des étalonnages électronique et thermique est de déterminer pour chaque pointe SThM utilisée la variation de sa résistance électrique en fonction de sa température. L'étalonnage mécanique permet d'évaluer la constante de raideur de son levier.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des différents appareils de mesure utilisés pour les analyses SThM. Ces appareils ont également été étalonnés et caractérisés dans le but d'obtenir des grandeurs quantitatives et pas seulement qualitatives. La seconde partie donne les paramètres géométriques, électriques, thermiques et mécaniques pour les trois pointes SThM étudiées : la micropointe Wollaston et les deux nanopointes KNT et Si dopé.

2.2 Montage expérimental

2.2.1 Microscopes à sonde locale utilisés

2.2.1.1 Microscope à sonde locale NT-MDT



Figure 2.1 : Éléments du microscope thermique à sonde local : 1. Microscope optique (résolution 1 μ m), 2. Unité de base, 3. (a) Tête de mesure et (b) support de pointe interchangeable et 4. Cloche amovible pour le vide (source Anasys Instrument).

Le microscope à sonde locale utilisé dans ces travaux est le modèle NTEGRA-Aura de NT-MDT. Il permet de réaliser des mesures sous air ambiant et sous vide primaire. Le dispositif est placé sur une table optique et un système anti-vibration qui l'isole des bruits mécaniques extérieurs. La Figure 2.1 présente les éléments du microscope à sonde locale. Sur l'élément central (la tête de mesure) se situent la diode laser, le photodétecteur quatre quadrants et le support de pointe. La diode laser intégrée dans la tête de mesure a une longueur d'onde de 650 nm et une puissance inférieure à 1 mW. La base du microscope comporte le porte-échantillon. L'échantillon est placé en dessous de la tête de mesure sur

un système piézoélectrique qui permet de le déplacer de manière précise dans les trois directions x, y, z. Il existe également un moteur pour gérer les grands déplacements dans la direction z de la tête de mesure par rapport à la base du microscope. Lorsque l'on souhaite travailler à une pression différente de la pression atmosphérique, on peut placer l'ensemble de la tête de mesure et une partie de la base sous une cloche hermétique et activer une pompe à vide primaire qui permet d'atteindre une pression de 1,7 10⁻¹ mbar.

Lors de l'utilisation de pointes thermorésistives, il est nécessaire d'ajouter au dispositif un système électronique supplémentaire permettant de chauffer la pointe par effet Joule et de mesurer les variations de sa température. Différents systèmes (commerciaux ou non) existent et sont décrits dans la section 2.2.2. Un logiciel de contrôle permet l'acquisition simultanée de plusieurs signaux du système (topographique, thermique, variation du laser, ...) pendant la réalisation de mesures ponctuelles ou d'images.

2.2.1.2 Intégration d'un SThM dans un MEB

Dans le cadre du projet européen QuantiHeat, le CETHIL a développé un SThM dans un microscope électronique à balayage (MEB) [130]. Un des objectifs de ce montage est de pouvoir observer en temps réel le contact pointe-échantillon pendant une mesure SThM. Le SThM développé a donc été conçu dans un souci d'encombrement réduit et d'architecture ouverte pour avoir un angle de vue idéal du système pointe-échantillon. La Figure 2.2 et la Figure 2.3 présentent le design du SThM. La pointe et l'échantillon sont dans un plan vertical pour permettre une vision plus directe du contact pointe-échantillon. L'évaluation de la déflexion du levier se fait non pas à l'aide d'un photo-détecteur quatre quadrants mais par mesure interférométrique. Une fibre optique guide le laser qui se réfléchit sur le levier de la sonde et collecte l'onde réfléchie pour analyse des interférences par un spectromètre. Un ensemble de scanners piézo-électriques permet de positionner précisément la fibre optique, la pointe et l'échantillon.





Ce module intégré dans un MEB permet simultanément de réaliser des mesures SThM sous vide et de visualiser le comportement de la pointe et de l'échantillon.

Lors d'expériences, nous avons constaté que le faisceau électronique du MEB a une influence sur l'échantillon et la pointe SThM. D'une part, sous l'effet des électrons la résistance électrique de la pointe SThM peut être modifiée. D'autre part, une fine couche de matière carbonée [131][132] se dépose sur l'échantillon et la pointe. Il est important de caractériser ces effets pour réaliser des mesures quantitatives

avec cet équipement. L'impact d'une couche de matière carbonée est étudié plus en détail dans le Chapitre III, dans la section 3.4.2.3.



Figure 2.3 : (a) Vue de profil d'un schéma du SThM montrant clairement la pointe SThM, l'échantillon et la fibre optique. (b) Photographie du microscope SThM.

2.2.2 Systèmes électroniques utilisés pour les mesures thermiques

2.2.2.1 Module commercial NanoTA2TM d'Anasys Instruments

Le module NanoThermal Analyzer (*NanoTA2TM*) d'Anasys Instruments permet d'alimenter une pointe SThM et de mesurer différents signaux électriques (résistance, puissance, tension, courant) à partir desquels nous souhaitons caractériser les échanges thermiques du système pointe-échantillon étudié. L'électronique de ce module permet d'appliquer soit une puissance constante, soit une rampe de puissance, généralement adaptée et utilisée pour l'étude des températures de changement de phase des matériaux polymères. Dans la cadre de cette thèse, ce module a été essentiellement utilisé pour l'étude des polymères massifs ou de couches minces sur substrat dans le Chapitre IV section 4.3.

Le module $NanoTA2^{TM}$ est composé de trois boîtiers électroniques qui permettent l'alimentation, le contrôle et les opérations de calcul des signaux mesurés. Le système est pilotable à partir du logiciel *TA Studio* qui permet d'afficher les signaux mesurés ainsi que le signal de déflexion provenant du microscope à sonde locale NT-MDT.



Figure 2.4 : (a) circuit électrique et (b) signaux correspondant au mode "single probe".

Le système peut être utilisé dans le mode « *single probe* » dont le circuit électronique correspondant est présenté sur la Figure 2.4. La pointe SThM est alors en série avec une résistance électrique fixe qui a

été mesurée à $R = 996 \Omega$. Les signaux directement mesurés ou calculés par le système correspondent à des tensions et sont présentés sur la Figure 2.4. Dans le but de réaliser des mesures quantitatives, la correspondance entre les tensions données par le logiciel et les valeurs réelles a été établie. Le courant (I_p) et la résistance électrique de la pointe SThM (R_{el_p}) sont linéairement dépendants des valeurs mesurées tels que :

$$\begin{cases} I_p = \frac{V_i}{R} \cdot 2 + 0,00034 \\ R_{el_p} = V_r \cdot 618 + 20 \end{cases}$$

Lors des mesures pour l'étude de la conductivité thermique (Chapitre III et IV), on a fait le choix d'utiliser un système électronique « maison » plus modulable et adaptable à chaque pointe étudiée.

2.2.2.2 Electronique modulable « maison »

La pointe SThM est intégrée dans un pont de Wheatstone (Figure 2.5). Les deux résistances R_1 et R_2 du circuit sont adaptées à la pointe SThM étudiée pour qu'il existe un rapport 10 environ entre la résistance électrique de la pointe SThM et les résistances $R_1=R_2$. R_v est une résistance variable programmable qui permet d'équilibrer avec précision le pont de Wheatstone. Le circuit électronique est alimenté par une source en courant utilisée en régime continu (DC). Une résistance électrique à l'entrée du pont de Wheatstone permet de vérifier la valeur exacte du courant. Les tensions à l'entrée du pont de Wheatstone et aux bornes de la pointe SThM sont également relevées essentiellement pour contrôler les signaux entre les différentes mesures. Lors des expériences, le signal mesuré est le signal $\Delta V = V_p - V_{Rv}$ correspondant à la différence entre la tension aux bornes de la pointe SThM et celle aux bornes de la résistance variable. Mesurer ce signal ΔV plutôt que V_p permet d'augmenter la précision et la sensibilité du signal. Un amplificateur est ajouté permettant de multiplier par 100 le signal ΔV .



Figure 2.5 : Schéma du circuit électronique modulable "maison".

Le pont étant symétrique, lorsqu'on équilibre le pont avec R_v , on doit obtenir $R_v = R_{el_p}$. Or expérimentalement on a pu observer une différence entre les deux valeurs qui est de plus en plus marquée aux faibles puissances (Figure 2.6). Cela est dû à une tension résiduelle qui peut exister au sein du circuit décalant la courbe caractéristique tension-courant $V_{Rv} = f(I_{Rv})$ de l'origine et rendant la courbe résistancepuissance $R_v = f(P_{Rv})$ non linéaire aux faibles puissances (courbe violette). Pour corriger cet écart, il faut soustraire la tension de décalage existante (« tension d'offset ») pour faire passer la courbe $V_{Rv} = f(I_{Rv})$ par l'origine puis recalculer la résistance électrique et la puissance (courbe en rouge). Une fois ce décalage corrigé, les valeurs des résistances électriques aux bornes de la pointe SThM et de la résistance variable sont semblables.



Figure 2.6 : Courbes (a) V = f(I) et (b) R = f(P) aux bornes de la pointe SThM (R_{el_p}) et aux bornes de la résistance variable (R_v). La courbe en violet correspond aux valeurs directement mesurées aux bornes de la résistance variable, la courbe rouge correspond aux valeurs corrigées.

2.3 Pointes thermorésistives

2.3.1 Micropointe Wollaston

2.3.1.1 Configuration générale de la pointe

La micro-pointe Wollaston, développée en 1994 par Dinwiddie *et al.* [133] et Pylkki *et al.* [6], est constituée d'un levier en fil de Wollaston, composé par un fil d'argent de 75 μ m contenant en son cœur un filament de platine rhodié (90% / 10%) d'un diamètre de 5 μ m. L'élément résistif à l'extrémité de la pointe est obtenu par attaque électrochimique du fil d'argent. Cette attaque permet de dénuder le fil de platine rhodié, au préalable plié en forme de V, sur une longueur de 200 μ m. Le rayon de courbure du V est de l'ordre de 15-20 μ m [134] mais est très variable d'une pointe à l'autre étant donné la réalisation individuelle et manuelle de chaque pointe. Ces pointes ont été commercialisées jusqu'en 2014 par le fabricant Bruker.



Figure 2.7 : (a) Vue de profil d'une micropointe Wollaston par reconstitution d'images optiques (chaque image est indiquée par une flèche noire) et (b) zoom sur l'élément résistif en platine rhodié à l'extrémité de la pointe. Représentation des différents angles de la pointe et de l'angle de contact.

Pour réfléchir le laser du système optique de contrôle de la déflexion du levier, un miroir est collé sur les fils de Wollaston. Un point de colle consolide et maintient ces fils (Figure 2.7).

La connaissance de l'angle entre le filament qui constitue la pointe et la normale à l'échantillon est capitale lors de la modélisation numérique 3D du système pointe-échantillon. Il a en effet été démontré que le transfert thermique entre la pointe et l'échantillon via l'air ambiant est fortement dépendant de cet angle [49]. L'observation par microscopie optique de la sonde permet son évaluation. Il faut alors
en premier lieu considérer l'angle lié au support de pointe. Celui-ci est de 15° par rapport à l'horizontale. Ensuite, comme indiqué sur la Figure 2.7, il existe un angle de 120° au niveau du fil de Wollaston. Enfin, à l'extrémité, le fil de Wollaston et le filament dénudé de platine rhodié forment un angle qu'il faut évaluer pour chaque pointe utilisée parce qu'il varie d'une pointe à l'autre. Dans l'exemple présenté ici, l'angle est de 10°, ce qui finalement entraîne un angle entre le filament et la normale à l'échantillon d'environ 25°.



Figure 2.8 : (a) image optique et (b) image MEB du filament résistif en platine rhodié.

2.3.1.2 Détermination des dimensions géométriques de l'élément résistif



Figure 2.9 : Images MEB de l'extrémité d'une pointe Wollaston – évaluation du diamètre de la pointe à différents endroits : $2.r_{Pt} = 5.94 \pm 0.27 \ \mu m$.

La production manuelle de cette pointe entraine des variations géométriques d'une pointe à l'autre. Il est nécessaire de vérifier pour chaque pointe les dimensions géométriques (rayon r_{Pt} et longueur L_{Pt}) du filament de platine rhodié ; ces données permettent une estimation de sa résistance électrique.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées. On compare ici les valeurs obtenues par imagerie optique et MEB et celles obtenues par l'étude fréquentielle du signal thermique à 3ω (partie 2.3.1.3) tandis que la pointe est alimentée par un courant à ω .

Sur l'image optique (Figure 2.8 (a)), on peut évaluer la longueur du filament de platine à environ $L_{Pt} = 220 \ \mu\text{m}$, sur l'image MEB (Figure 2.8 (b)) de la même pointe, on évalue une longueur d'environ $L_{Pt} = 194 \ \mu\text{m}$. À cause de l'angle existant lors de l'imagerie, les longueurs peuvent être faussées. On retrouve toutefois des grandeurs semblables à celles annoncées par le constructeur mais peu précises. Pour évaluer le rayon du filament résistif, il est recommandé de le faire à partir d'une image MEB afin d'avoir un agrandissement suffisant. Sur la Figure 2.9, à partir de diamètres mesurés en plusieurs endroits on évalue un rayon moyen $r_{Pt} = 2,97 \pm 0,14 \ \mu\text{m}$, une valeur supérieure à celle annoncée par le constructeur. On remarque également sur ces images, assez habituelles, des contaminations accrochées

sur le filament et une rugosité propre au filament, comme des stries dans le sens de la longueur du fil. Ces deux caractéristiques peuvent drastiquement influer sur le rayon de contact entre la pointe et l'échantillon. En effet, si le contact se fait par l'intermédiaire d'une ou plusieurs contaminations ou rugosités alors le rayon de contact est limité par les dimensions géométriques des contaminations ou des rugosités et peut donc être largement inférieur à celui du contact déductible via un modèle mécanique des dimensions micrométriques du filament.

2.3.1.3 Étude du signal à 3ω

La réponse thermique de la pointe se comporte comme un filtre passe-bas et l'étude en fréquence de la réponse de la pointe permet également de déterminer différentes caractéristiques géométriques, électroniques et thermiques de la pointe [38]. Comme pour la méthode 3ω développée par D.G Cahill [3] pour déterminer la conductivité thermique de substrats ou bien de couches minces, on applique à l'élément résistif un courant alternatif sinusoïdal et la tension mesurée à l'harmonique 3ω est alors directement proportionnelle à l'harmonique de température à 2ω . En effet, comme le détaillent S. Lefèvre *et al.* [38][54], lorsqu'on applique un courant sinusoïdal $I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t)$, la puissance Joule dissipée dans la sonde est égale à :

$$P_p = R_{el_p} . I(t)^2 = R_{el_p} . \frac{I_0^2}{2} . [1 + \cos(2\omega t)]$$
(2.1)

On a alors un échauffement global de la pointe (θ_{total}) qui est la somme de l'échauffement en régime continue (θ_{DC}) et de la contribution thermique à l'harmonique 2ω $(\theta_{2\omega})$ qui peut s'écrire :

$$\theta_{total} = \theta_{DC} + \theta_{2\omega} \cdot \cos(2\omega t + \phi_{2\omega}) \tag{2.2}$$

La tension aux bornes de la pointe peut alors s'exprimer comme :

$$U_{p} = R_{el_{p}}(t).I(t) = R_{el_{p}}.(1 + \alpha_{Pt}.\theta_{total}).I_{0}.\cos(\omega t)$$
(2.3)

$$U_p = R_{el0_p} \cdot I_0 \left[(1 + \alpha_{Pt} \cdot \theta_{DC}) \cos(\omega t) + \frac{\alpha_{Pt} \cdot \theta_{2\omega}}{2} \cos(\omega t - \phi_{2\omega}) \right] + \frac{R_{el0_p} \cdot I_0 \cdot \alpha_{Pt} \cdot \theta_{2\omega}}{2} \cos(3\omega t + \phi_{2\omega})$$

mettant ainsi en évidence que, pour un faible courant limitant le nombre d'harmoniques, la tension mesurée à 3ω est directement proportionnelle à l'harmonique de température à 2ω :

$$U_{p_{3}\omega} = \frac{R_{el0_{p}} I_{0}}{2} \alpha_{Pt} \theta_{2\omega}$$
(2.4)

Pour exprimer $\theta_{2\omega}$ on considère un modèle d'ailette sur le filament de platine rhodié avec comme conditions aux limites un puits thermique au niveau du fil d'argent. On peut alors exprimer l'élévation moyenne de température sur tout le filament de platine, liée à la contribution de l'harmonique 2ω comme :

$$\bar{\theta}_{2\omega} = \frac{J_{2\omega}}{m^2} \left(1 - \frac{1}{m.L^*} \frac{e^{m.L^*} - e^{-m.L^*}}{e^{m.L^*} + e^{-m.L^*}}\right)$$
(2.5)

où $m^2 = \frac{p.h_{air}}{k.S} + i \frac{2.\omega}{a_d} \text{ et } J_{2\omega} = \frac{\rho_{Pt.}I_0^2}{2.k.S^2}$

avec $L^*=L_{Pt}/2$ la demi-longueur du filament de platine rhodié, p son périmètre ($p = 2.\pi . r_{Pt}$), r_{Pt} son rayon, h_{air} le coefficient d'échange entre le filament et l'air, k la conductivité thermique du platine rhodié, S la surface du filament ($S = \pi . r_{Pt}^2$), a_d sa diffusivité thermique, et ρ_{Pt} sa résistivité électrique.

La Figure 2.10 présente la tension mesurée à 3 ω en fonction de la fréquence, dans le vide primaire, pour une pointe Wollaston. À partir de l'ajustement des points expérimentaux par un filtre passe bas et des asymptotes, on peut déterminer la fréquence de coupure (f_c) et les dimensions caractéristiques du filament de platine rhodié (la longueur L_{Pt} et le rayon r_{Pt}).



Figure 2.10 : Étude en fréquence du signal à 3ω d'une sonde Wollaston dans le vide primaire.

<u>Aux basses fréquences</u> ($\omega \rightarrow 0$) :

Pour les basses fréquences, le signal est constant et correspond au signal en DC. En effet lorsque $\omega \rightarrow 0$, $\frac{2.\omega}{a_d}$ devient négligeable devant $\frac{p.h}{k.s}$, donc $m^2 = \frac{p.h}{k.s}$. De plus les mesures ont été faites dans le vide donc $h \rightarrow 0$. On peut alors, après un développement limité en 0 de $\overline{\theta}_{2\omega}$, réécrire l'équation de cette manière :

$$U_{p_{3\omega}}(\omega \to 0) = \frac{\rho_{Pt}^2 I_0^3 L^{*3} \alpha_{Pt}}{12.k.S^3}$$
(2.6)

et exprimer r_{Pt} , comme :

$$r_{Pt} = \sqrt[6]{\frac{\rho_{Pt}^2 . I_0^3 . L^{*3} . \alpha_{Pt}}{12. \pi^3 . k. U_{p_{_3\omega}}(\omega \to 0)}}$$
(2.7)

<u>Aux hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$) :</u>

Lorsque $\omega \rightarrow \infty$, $\frac{p.h}{k.S}$ devient négligeable devant $\frac{2.\omega}{a_d}$. On peut alors exprimer :

$$U_{p_{3}\omega}(\omega \to \infty) = -\frac{\rho_{Pt}^{2} I_{0}^{3} L^{*} \alpha_{Pt} a_{d}}{32.k.S^{3} . \pi.f} i$$
(2.8)

soit :

$$\log(|U_{p_{3\omega}}(\omega \to \infty)|) = \log\left(\frac{\rho_{Pt}^{2} I_{0}^{3} L^{*} . \alpha_{Pt} . a_{d}}{32. k. S^{3} . \pi}\right) - \log(f)$$
(2.9)

et déduire r_{Pt} de la pente de cette droite.

À la fréquence de coupure (f_c) :

La fréquence de coupure f_c s'exprime de manière simple en fonction de la diffusivité thermique (a_d) et de la demi-longueur du filament (L^*) :

$$f_c = \frac{3.a_d}{8.\pi.L^{*2}} \tag{2.10}$$

ce qui permet d'en déduire L_{Pt} :

$$L_{Pt} = 2L^* = 2\sqrt{\frac{3.a_d}{8.\pi.f_c}}$$
(2.11)

En pratique, la fréquence de coupure est déterminée à partir des valeurs expérimentales et du meilleur ajustement d'un filtre passe bas obtenu,

$$U_{p_{3}\omega} = \frac{K}{\sqrt{1 + (\frac{f}{f_c})^2}}$$
(2.12)

Elle vaut $f_c = 192 \pm 5$ Hz. En considérant les valeurs caractéristiques de l'alliage de platine rhodié récapitulées dans le Tableau 2.1, les applications numériques donnent $L_{Pt} = 178 \pm 2 \mu m$, $r(\omega \rightarrow 0) = 2,00 \mu m$ et $r_{Pt}(\omega \rightarrow \infty) = 2,11 \mu m$, soit un rayon moyen de $r_{Pt} = 2,05 \pm 0,05 \mu m$.

Grandeur	Valeur	Unités
Conductivité thermique (k)	38	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Diffusivité thermique (a_d)	1,27 10-5	m ² .s ⁻¹
Résistivité électrique (ρ_{Pt})	1,90 10-7	Ω.m
Coefficient en température (α_{Pt})	1,66 10 ⁻³	K-1
Courant DC (I_0)	30 10-3	А

Tableau 2.1 : Valeurs caractéristiques de l'alliage de platine rhodié (90% / 10%).

De la fréquence de coupure on peut également en déduire le temps de réponse thermique de la pointe.

$$\tau = \frac{1}{f_c} = 5.2 \pm 0.1 \,\mathrm{ms}$$
 (2.13)

Cette valeur est en accord avec celles de la littérature, typiquement autour de 5 ms ($f_c = 200$ Hz) [38][135]. Les dimensions géométriques (L_{Pt} et r_{Pt}) déterminées par les deux méthodes décrites précédemment (imageries et méthode 3 ω) présentent des différences (voir Tableau 2.2). Celles évaluées sur les images sont plus grandes que celles mesurées par la méthode 3 ω et avec une précision plus faible. Les incertitudes sont évaluées à 6 % sur L_{Pt} et à 10 % sur r_{Pt} pour les valeurs de l'imagerie et à 1 % et 2,5 % respectivement pour la méthode 3 ω . Un biais possible peut venir du modèle considéré pour décrire le filament de platine rhodié. L'hypothèse d'un puit thermique à l'extrémité du fil de Wollaston est peut-être à nuancer, il peut exister un faible gradient thermique dans le fil de Wollaston [134]. Pour les images optiques et MEB, comme déjà évoqué, il existe systématiquement un angle lors de l'acquisition de l'image qui fausse légèrement les distances évaluées. Ces valeurs peuvent donc différer de celles annoncées par le constructeur ($L_{Pt} = 200 \,\mu\text{m}$ et $r_{Pt} = 2,5 \,\mu\text{m}$), avec une variation maximale observée de 10 % pour L_{Pt} et de 19 % pour r_{Pt} . Il est donc important de calculer pour chaque pointe Wollaston utilisée les dimensions exactes notamment si celles-ci sont utilisées pour déterminer les résistances électriques des éléments résistifs de la pointe, comme cela est décrit dans la partie suivante.

	Imageries	Méthode 3ω	Étalonnage dans le four
Longueur L_{Pt}	$207\pm13\mu m$ (6 %)	$178 \pm 2 \ \mu m \ (1 \ \%)$	-
Rayon <i>r</i> _{Pt}	$2,97 \pm 0,14 \ \mu m \ (10 \ \%)$	$2,05 \pm 0,05 \ \mu m \ (2,5 \ \%)$	-
Résistance électrique <i>R</i> _{el0_Pt}	$1,42 \pm 0,37 \ \Omega \ (26 \ \%)$	2,56 \pm 0,15 Ω (6 %)	2,46 ± 0,39 Ω (16%)

Tableau 2.2 : Dimensions géométriques (longueur L_{Pt} et rayon r_{Pt}) du filament de platine rhodié et résistance électrique associée déterminées par imageries, par méthode 3 ω ou bien lors de l'étalonnage en température.

2.3.1.4 Détermination des résistances électriques à partir des dimensions géométriques

Pour faire des mesures quantitatives, il est important de connaître le plus précisément possible la variation de la résistance électrique de l'élément chauffant par effet Joule en fonction de la température. La première étape consiste donc à dissocier les différentes résistances électriques constituant la résistance électrique globale mesurée. Une manière possible est d'estimer chacune des résistances électriques des éléments constituant la pointe Wollaston à partir de leurs dimensions géométriques. La pointe est constituée de plusieurs éléments résistifs : le filament dénudé en platine rhodié en bout de pointe, les fils de Wollaston, les plots de contact (« pads »), les soudures et les fils de connexion partant du support en demi-lune (Figure 2.11). L'objectif est d'estimer les résistances électriques de chaque élément. Les résistances électriques des soudures et des pads sont négligées car leurs grandes dimensions assurent une résistance électrique faible largement négligeable devant les autres éléments.



Figure 2.11 : Schéma d'une sonde Wollaston présentant les différents éléments résistifs.

<u>Résistance électriques des fils de connexion en cuivre ($R_{el0 Cu}$) :</u>

À partir d'images optiques, le diamètre des fils de connexion en cuivre est évalué à 270 ± 10 µm et la longueur d'un fil à 12,5 ± 0,1 cm (soit 25 ± 0,2 cm pour les deux). Connaissant la résistivité électrique du cuivre ($\rho_{Cu} = 1,72 \ 10^{-8} \ \Omega$.m [136]), on peut calculer la résistance électrique des fils de connexion en cuivre à température ambiante ($T_a = 25 \ ^{\circ}$ C) ($R_{el0 \ Cu}$) :

$$R_{el0_Cu} = \frac{\rho_{Cu} \cdot L_{Cu}}{S} = \frac{\rho_{Cu} \cdot L_{Cu}}{\pi \cdot r_{Cu}^2} = 0,075 \pm 0,007 \,\Omega$$
(2.14)

avec une incertitude évaluée à partir de celles sur L_{Cu} et r_{Cu} tel que :

$$\frac{\delta R_{el0_Cu}}{R_{el0_Cu}} = \frac{\delta L_{Cu}}{L_{Cu}} + 2\frac{\delta r_{Cu}}{r_{Cu}} = \frac{1}{100} + 2\frac{4}{100} = 9\%$$
(2.15)

<u>Résistance électrique des fils de Wollaston ($R_{el0}Ag$)</u> :

Pour l'estimation de la résistance thermique du fil de Wollaston on considère uniquement l'enrobage en argent. À partir des images optiques de la pointe on peut évaluer un diamètre d'environ 75 ± 2 µm et une longueur totale de 11 ± 0,1 mm pour les deux fils d'argent. À partir de ces données et connaissant la résistivité électrique de l'argent ($\rho_{Ag} = 1,63 \ 10^{-8} \ \Omega.m \ [136]$), on calcule la résistance électrique des fils d'argent à température ambiante ($R_{el0 \ Ag}$) :

$$R_{\text{el0}_Ag} = \frac{\rho_{Ag} L_{Ag}}{S} = \frac{\rho_{Ag} L_{Ag}}{\pi r_{Ag}^{2}} = 0,041 \pm 0,003 \,\Omega$$
(2.16)

avec une incertitude évaluée à 7 % à partir de celles de L_{Ag} et r_{Ag} , comme défini par l'équation (2.15).

<u>Résistance électrique du filament de platine rhodié $(R_{el0 pt})$:</u>

De la même manière, à partir de la longueur (L_{Pt}) et du rayon (r_{Pt}) estimés précédemment et indiqués dans le Tableau 2.2 et de la résistivité électrique $(\rho_{Pt90/Rh10} = 1,9 \ 10^{-7} \Omega.m [137])$ du filament de platine rhodié on estime la résistance électrique à température ambiante $(T_a = 25 \text{ °C})$. L'application numérique donne une résistance électrique et des incertitudes variant de $R_{el0_Pt} = 1, 42 \pm 0, 37 \Omega$ à $R_{el0_Pt} =$ $2, 56 \pm 0, 15 \Omega$ selon la méthode utilisée pour déterminer L_{Pt} et r_{Pt} (Tableau 2.2).

2.3.1.5 Étalonnage en température

Toute la pointe est chauffée uniformément dans un four. La température du four (T_{four}) est évaluée par un thermomètre à résistance de platine avec une résolution donnée à 0,01 °C par le constructeur. Pour différentes températures du four on relève la résistance électrique de la pointe (R_{el_p}). À partir de ces données, on évalue le coefficient en température de la pointe (α_p) :

$$\alpha_p = \frac{1}{R_{el \ p}} \frac{\Delta R_{el \ p}}{\Delta T_{four}} \tag{2.17}$$

La courbe $R_{el_p} = f(T_{four})$ permet également d'estimer la résistance électrique globale de la pointe à température ambiante ($T_a = 25^{\circ}$ C) $R_{elo_p} = 3,02 \Omega$.



Figure 2.12 : Courbes caractéristiques d'étalonnage en température $R_{el_p} = f(T_{four})$ et $\alpha_p = f(T_{four})$ d'une pointe Wollaston.

Lors de l'étalonnage dans le four, tous les éléments résistifs composant la sonde Wollaston sont chauffés uniformément et contribuent à la variation de la résistance électrique de la pointe.

$$R_{el_p} = R_{el_cu} + R_{el_Ag} + R_{el_Pt} + R_{el_x} = R_{el_p} + R_{el_p} \cdot \alpha_p \cdot \Delta T$$
(2.18)

$$R_{el_p} = (R_{el0_Cu} + R_{el0_Ag} + R_{el0_Pt} + R_{el_x}) + (R_{el0_Cu} \cdot \alpha_{Cu} + R_{el0_Ag} \cdot \alpha_{Ag} + R_{el0_Pt} \cdot \alpha_{Pt}) \cdot \Delta T$$
(2.19)

 R_{el_x} étant une résistance électrique liée au montage électrique hors du four (qui ne varie donc pas avec la température du four). La résistance électrique du platine rhodié étant la plus variable et la plus capitale pour l'étude SThM on propose ici une troisième manière d'évaluer cette résistance électrique. À partir de la pente déterminée sur la courbe $R_{el_p} = f(T_{four})$ et des coefficients en température de l'argent $\alpha_{Ag} = 4,10 \ 10^{-3} \ \text{K}^{-1}$, du cuivre pour le fil de connexion $\alpha_{Cu} = 3,93 \ 10^{-3} \ \text{K}^{-1}$ et du platine rhodié $\alpha_{Pt} = 1,66 \ 10^{-3} \ \text{K}^{-1}$, on peut évaluer la résistance électrique du filament :

$$R_{el0_Pt} = \frac{pente - R_{el0_Ag} \cdot \alpha_{Ag} - R_{el0_Cu} \cdot \alpha_{Cu}}{\alpha_{Pt}} = \mathbf{2,46} \pm \mathbf{0,39} \,\Omega \tag{2.20}$$

L'incertitude de R_{el0_Pt} est calculé à partir des incertitudes de R_{el0_Ag} (7 %) et de R_{el0_Cu} (9 %). De l'ensemble de ces mesures, on en déduit alors R_{el_X} :

$$R_{el_x} = R_{el0_p} - R_{el0_{cu}} - R_{el0_{Ag}} - R_{el0_{pt}} = 3,02 - 0,075 - 0,055 - 2,46 = 0,43 \Omega$$

Le Tableau 2.2 récapitule les valeurs des résistances électriques du platine rhodié évaluées par les différentes méthodes. Les valeurs déterminées par les deux méthodes les plus précises, la méthode 3ω et l'étalonnage en température sont proches. La moyenne de ces deux valeurs est égale à $2,51 \pm 0,40$ et l'incertitude considérée (c'est-à-dire l'incertitude maximale de ces deux méthodes) est de 16 %. Pour la suite de l'étude, la résistance électrique du platine rhodié sera considérée égale à $2,51 \pm 0,40 \Omega$.

Les variations et les incertitudes obtenues par ces trois méthodes pour déterminer la résistance électrique de l'élément résistif (R_{el0_Pt}) montrent bien la difficulté à obtenir expérimentalement une grandeur fiable. Comme présenté dans les parties suivantes, il en résulte une incertitude relativement élevée égale à 16 % qui se répercute ensuite sur la détermination de la température et de la conductance thermique de l'élément résistif.



2.3.1.6 Étalonnage en puissance électrique

Figure 2.13 : Courbes caractéristiques (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_{el_p} = f(P_p)$ dans l'air ambiant et dans le vide primaire d'une pointe SThM Wollaston.

L'objectif de cet étalonnage est de déterminer la relation entre la résistance électrique de la pointe et la température de l'élément résistif en platine rhodié lorsque la pointe est chauffée par effet Joule. Pour différents courants (I_p) on relève la tension électrique (V_p) de la pointe et on trace les courbes

caractéristiques $V_p = f(I_p)$ et $R_{el_p} = f(P_p)$. R_{el_p} est la résistance électrique de la pointe définie par $R_{el_p} = \frac{V_p}{I_p}$ et P_p est la puissance électrique de la pointe définie par $P_p = V_p$. I_p . Les incertitudes sur I_p et V_p , correspondantes à celles des instruments de mesure, sont égales à 0,012 % et 0,07 % respectivement. Il en résulte une incertitude de 0,082 % sur R_{el_p} et P_p (non visible sur la Figure 2.13). Ces mesures (Figure 2.13) sont réalisées sous air ambiant et sous vide primaire (~ 1,8 10⁻¹ mbar). À partir des courbes d'ajustement de la Figure 2.13 (b), on observe un écart de R_{el0_p} égal à $\Delta R_{el0_p} = 0,0097 \Omega$ entre la valeur déterminée à partir de la courbe dans l'air ambiant ($R_{el0_p} = 3,0250 \Omega$) et celle à partir de la courbe dans le vide primaire ($R_{el0_p} = 3,0347 \Omega$). Cet écart, traduit en température par l'équation (2.22), équivaut à $\Delta \overline{\theta} = 2,38$ K.

Contrairement à l'étalonnage dans le four où toute la pointe est chauffée, quand on applique un courant électrique, on considère que seule l'extrémité de la pointe en platine rhodié s'échauffe par effet Joule entraînant une augmentation de la résistance électrique globale de la pointe :

$$\Delta R_{el_p} = R_{el_p} - R_{el_p} = R_{el_p} \cdot \alpha_p \cdot \overline{\Theta}$$
(2.21)

 $\overline{\theta}$ étant la variation de température moyenne de l'élément résistif. On néglige donc l'existence d'un gradient thermique dans le fil de Wollaston (argent) et on attribue toute variation de la résistance électrique de la pointe à une variation de la résistance électrique du platine rhodié. On déduit l'augmentation en température moyenne du platine rhodié ($\overline{\theta}$) engendrée par le chauffage par effet Joule :

$$\overline{\Theta} = \frac{\Delta R_{el_p}}{R_{el_pt} \cdot \alpha_{Pt}}$$
(2.22)

(2.23)

Une incertitude de 16 % sur R_{el0_Pt} comme évaluée dans la partie précédente, entraîne également une incertitude de 16 % sur $\overline{\theta}$. La Figure 2.15 présente $\overline{\theta}$ en fonction de I_p et $\Delta R_{el.p}$.

Il est important de préciser que c'est bien l'augmentation de la température moyenne du filament de platine rhodié qui est évaluée par la mesure de la résistance électrique. La température réelle le long du filament de platine rhodié pour un courant DC et mesurée hors contact dans le vide, s'exprime comme [138] :



Figure 2.14 : Profil réel de température le long du filament de platine rhodié et température moyenne.

79

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

La Figure 2.14 présente le profil réel de l'augmentation de la température le long du filament de platine (2.23) et la température moyenne. Comme l'a mis en avant S. Lefèvre [138], il existe un facteur 3/2 entre la valeur moyenne et la température maximale à l'extrémité de la pointe :

$$\theta_{extrémité} = \frac{3}{2} \overline{\theta}$$
 (2.24)

Les courbes des Figure 2.13 et Figure 2.15 montrent bien que pour un même courant dans la pointe (une même puissance) la résistance électrique (la température moyenne) de l'élément résistif est plus faible dans l'air que dans le vide car des pertes conducto-convectives dans l'air permettent de refroidir la pointe. À partir de ces courbes d'étalonnage, on pourra choisir le point de fonctionnement idéal selon les conditions expérimentales souhaitées et connaître la température moyenne de l'élément résistif en platine.



Figure 2.15 : Élévation de la température moyenne ($\overline{\theta}$) et de la température à l'extrémité ($\theta_{extrémité}$) du platine rhodié dans l'air ambiant et dans le vide en fonction (a) du courant I_p et (b) de la variation de la résistance électrique ΔR_{el} pt.

2.3.1.7 Conductance thermique de la pointe

Le système considéré pour évaluer la conductance thermique est l'élément chauffant par effet Joule, c'est-à-dire le filament de platine rhodié. Sa conductance thermique (*G* en W.K⁻¹) peut être définie à partir de l'élévation de température maximale à l'extrémité de la pointe $\theta_{extrémité}$:

$$G = \frac{P_{Pt}}{\theta_{extrémité}} = \frac{R_{el_Pt} \cdot I_p^2}{\theta_{extrémité}}$$
(2.25)

ou bien à partir de l'élévation de température moyenne du filament ($\overline{\theta}$) :

$$\bar{G} = \frac{3}{2}G = \frac{P_{Pt}}{\bar{\Theta}} = \frac{R_{el_Pt} \cdot I_p^2}{\bar{\Theta}}$$
(2.26)

où P_{Pt} est la puissance Joule dissipée dans le filament de platine rhodié.

En considérant les incertitudes de 0,012 % pour I_p et de 16 % pour R_{el_Pt} et $\overline{\theta}$ ($\theta_{extrémité}$) évaluées précédemment, on obtient une incertitude de 32 % sur la conductance thermique du filament de platine rhodié, comme détaillé par la formule ci-dessous :

$$\frac{\delta G}{G} = \frac{\delta R_{el_{Pt}}}{R_{el_{Pt}}} + 2\frac{\delta I_p}{I_p} + \frac{\delta \theta_{extrémit\acute{e}}}{\theta_{extrémit\acute{e}}} = \frac{16}{100} + 2\frac{0,012}{100} + \frac{16}{100} = 32\%$$
(2.27)

80 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés



Figure 2.16 : Conductance thermique du filament de platine rhodié dans l'air ambiant et le vide en fonction de la puissance.

Les valeurs des conductances thermiques et résistances thermiques associées $R = \frac{1}{G}$ du filament de platine rhodié évaluées dans l'air et dans le vide sont répertoriées dans le Tableau 2.3 et représentées sur la Figure 2.16. \overline{G} et \overline{R} calculés à partir de $\overline{\theta}$ sont également indiqués.

La différence entre les valeurs mesurées dans l'air ambiant et celles dans le vide s'explique par un transfert thermique conducto-convectif entre le filament de platine et l'air (G_{cc}). En considérant que le flux thermique au sein du filament est similaire dans l'air et dans le vide, on peut exprimer la conductance thermique liée aux pertes conducto-convectives via le gaz environnant comme :

$$G_{cc} = G_{air} - G_{vide} = 8,05 \ \mu\text{W.} \ \text{K}^{-1}$$
(2.28)

On appelle h_{air} (en W.m⁻².K⁻¹), le coefficient de pertes thermiques dans l'air tel que :

$$G_{cc} = h_{air} \cdot S = h_{air} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{Pt} \cdot L_{Pt}$$
 (2.29)

S, r_{Pt} et L_{Pt} étant respectivement la surface, le rayon et la longueur du filament de platine rhodié. La Figure 2.17 présente les valeurs de h_{air} à la pression atmosphérique pour différents diamètres et longueurs du filament de platine rhodié. On trouve une valeur moyenne autour de $h_{air} \sim 3500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, une valeur comparable à celles évaluées par Massoud [49] $(h_{air} = 2506 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1})$ et Chapuis *et al.* [48] $(h_{air} \sim 3500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1})$.

		Air ambiant	Vide primaire (~ 1.8 10 ⁻¹ mbar)
	G	$G_{air} = 44,27 \pm 14,17$	$G_{vide} = 36,22 \pm 11,59$
Conductance mermique (10 ⁺ w.K ⁻)	Ē	$\bar{G}_{air} = 66,41 \pm 21,25$	$\bar{G}_{vide} = 53,43 \pm 17,10$
Désistance thermique (104 K W-1)	R	$R_{air} = 2,26 \pm 0,72$	$R_{vide} = 2,76 \pm 0,88$
Kesistance thermique (10 ⁺ K.W ⁻¹)	R	$\bar{R}_{air} = 1,50 \pm 0,48$	$\bar{R}_{vide} = 1,84 \pm 0,59$

Tableau 2.3 : Conductance thermique et résistance thermique de l'élément résistif en platine rhodié d'une pointe SThM Wollaston dans l'air ambient et dans le vide.



Figure 2.17 : Évaluation du coefficient de pertes thermiques dans l'air (h_{air}) du filament de platine rhodié d'une pointe SThM Wollaston pour différents diamètres et longueurs.

2.3.1.8 Constante de raideur de la sonde

On cherche à déterminer la constante de raideur de la sonde (k_r) pour pouvoir connaître précisément la force appliquée lorsqu'on est au contact. Pour cela, comme détaillé par Gomès [134], on détermine la constante de raideur de la pointe en supposant que seuls les fils d'argent contribuent à la constante de raideur de la pointe. En se basant sur le modèle mécanique d'une poutre cylindrique encastrée, on peut évaluer la constante de raideur d'un seul fil d'argent (k_r^*) :

$$k_r^* = \frac{E.3.I_f}{L_{Ag}^3} = \frac{E.3.\pi D_{Ag}^4}{64.L_{Ag}^3}$$
(2.30)

avec I_f le moment quadratique du filament, E le module d'Young de l'argent (E = 83 GPa à 20 °C), $D_{Ag} = 75 \pm 2 \mu m$ et $L_{Ag} = 5,5 \pm 0,05$ mm le diamètre et la longueur respectivement du fil d'argent. On obtient finalement une constante de raideur de la pointe égale à :

$$k_r = 2.k_r^* = 5.0 \pm 1.0 \text{ N}.\text{m}^{-1}$$
 (2.31)

Cette valeur est en accord avec les valeurs annoncées par le constructeur et données dans la littérature $(k_r \sim 5-20 \text{ N.m}^{-1})$ [7][139].

2.3.1.9 Schéma équivalent en résistances thermiques

Dans la sonde Wollaston, l'élément résistif chauffé par effet Joule, est le filament de platine rhodié. On considère le fil d'argent comme un puit thermique, qui est donc à la température ambiante (T_a). Au sein du filament de platine rhodié il existe un gradient thermique dont la température maximale est à l'extrémité de la sonde : $T_{max} = T_{extrémité}$. Quand on considère le système pointe-échantillon, on peut distinguer trois flux (Figure 2.18) :

- le flux thermique dans le filament de platine rhodié (= pointe),
- le flux thermique correspondant aux pertes thermiques par transfert conducto-convectif,
- le transfert thermique de la pointe vers l'échantillon.

La puissance Joule engendrée dans le filament de platine rhodié (pointe) induit une résistance thermique dans la pointe (R'_{pointe}). En parallèle, le transfert thermique vers l'échantillon et les éventuelles pertes thermiques dans le gaz environnant ajoutent une (ou deux) résistance(s) thermique(s) : R'_{p-e} et R'_{cc} .

Le schéma de la Figure 2.18 (b) représente le réseau équivalent en résistances. Le modèle considéré, présenté sur la Figure 2.18 (c), est légèrement différent du schéma réel car on fait l'hypothèse que la puissance Joule est injectée de manière identique dans les trois résistances thermiques R_{pointe} , R_{p-e} et R_{cc} .



Figure 2.18 : (a) Schéma et schémas équivalents en résistances thermiques (b) réel et (c) considéré comme modèle.

2.3.2 Nanopointe en palladium

2.3.2.1 Configuration générale de la pointe



Figure 2.19 : Dimensions de la pointe SThM en palladium (KNT) et valeurs des résistances électriques annoncées par le constructeur (source : https://www.kntnano.com/).

Les nanopointes en palladium sont produites par lots de manière industrielle par Kelvin NanoTechnology (KNT) [23]. L'élément résistif situé à l'extrémité de la pointe consiste en une couche mince (ruban peu épais) de palladium (parfois de platine) sur un levier en nitrure de silicium (SiN_x) ou en silice (SiO₂) pour les anciennes versions de la pointe. Le levier est conçu dans un matériau de faible conductivité thermique pour isoler au mieux l'élément résistif et augmenter la sensibilité de la mesure thermique effectuée à l'extrémité de la pointe. Les connexions sont assurées par une couche mince en or de dimensions largement supérieures à celles de la couche mince de palladium, pour localiser l'échauffement au niveau du palladium lors de la mesure et minimiser le flux transporté le long du levier. Deux résistances électriques en série en nichrome (NiCr) peuvent être ajoutées sur les lignes en or. Les dimensions (longueur, largeur et épaisseur) du levier en SiN_x sont indiquées sur la Figure 2.19. À l'extrémité du levier, la pointe est haute de 10 μ m, une valeur choisie pour limiter les échanges thermiques entre le levier et l'échantillon lors de mesures de températures. Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe est inférieur à 100 nm et très variable. On considère un rayon typique de 50 nm. Les épaisseurs des différentes couches minces ainsi que leur résistance électrique approximative sont indiquées sur la Figure 2.19. Pour faciliter l'adhésion des couches minces métalliques sur le SiN_x, une couche de NiCr de 5 nm dite « couche d'adhésion » ou « couche d'accroche » est présente.

Un inconvénient observé sur ces pointes composées de couches minces métalliques est un effet bilame lors de son échauffement. En effet, sous l'effet de la température, les matériaux se dilatent, mais leurs coefficients de dilatation étant différents des contraintes mécaniques apparaissent et induisent une flexion du levier. Expérimentalement, on a évalué une déflexion maximale de 30 nm environ (Figure 2.20 (a)) lorsque la pointe est dans l'air ambiant. Une variation trop forte de la température de la sonde lorsque la pointe est au contact d'un échantillon peut même provoquer le décrochement de la pointe. Pour réduire cet effet, Zhang *et al.* [140] ont développé un levier avec une structure encastrée (Figure 2.20 (b)) [141].



Figure 2.20 : (a) Déflexion de la pointe SThM en palladium induit par l'effet bilame selon le courant d'alimentation de la pointe.(b) Pointe SThM en palladium avec un encastrement dans le levier pour réduire l'effet bilame (Source : https://www.kntnano.com/probes/).

Cette pointe est également sujette aux problèmes d'électro-migration qu'on rencontre typiquement dans les fines couches métalliques [142][143][144]. En effet, à l'application d'un courant, le déplacement d'électrons induit un transport de matière qui peut dans certaines conditions endommager la ligne. Les interfaces, les joints de grains et les dislocations sont des endroits favorisants la déplétion ou l'accumulation de matière. L'électro-migration est un phénomène accentué par l'augmentation de la température et engendre d'abord une augmentation de la résistance électrique puis peut provoquer un court-circuit [145]. Plusieurs études [141][99] réalisées sur ces pointes en palladium montrent que pour un courant supérieur à 2 mA des dommages permanents apparaissent pouvant mener à une rupture du film de palladium rendant la pointe inutilisable (Figure 2.21).



Figure 2.21 : Images MEB de films de palladium (a) détérioré au niveau de l'angle, (b) et (c) rompus.

Comme pour la pointe Wollaston, pour réaliser des mesures quantitatives avec cette pointe, il est capital de caractériser cette pointe le plus précisément possible. Dans la suite de cette section, les différentes étapes d'étalonnage qui permettent de caractériser la pointe en palladium de manière électrique, thermique et mécanique sont détaillées.

2.3.2.2 Détermination des résistances électriques à partir des dimensions géométriques

En réalisant des images au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB), on peut évaluer les dimensions géométriques des films de nichrome et de palladium (Figure 2.22), ce qui permet de calculer la résistance électrique à condition de connaître également la résistivité électrique de ces films minces métalliques :

$$R_{el0} = \frac{\rho_0 \cdot L}{S} \tag{2.32}$$

 ρ_0 étant la résistivité électrique à température ambiante (en Ω .m), *L* la longueur, et *S* = *l*.*h* la section définie par la hauteur multipliée par la largeur du film mince métallique. Pour le film de palladium, on simplifie la géométrie du film en considérant deux films rectangulaires.



Figure 2.22 : (a) image optique d'une pointe KNT et (b) image MEB du film de palladium à l'extrémité d'une pointe KNT.

Le Tableau 2.4 récapitule les paramètres mesurés et ceux de la littérature. On trouve alors $R_{el0_{-Pd}} \sim 82 \ \Omega$ et $R_{el0_{-NiCr}} \sim 210 \ \Omega$, des valeurs en accord avec celles annoncées par le constructeur (Figure 2.19). Mais il faut être conscient que cette méthode de calcul des résistances électriques n'est pas la plus précise, du fait de la simplification de la géométrie du film de palladium et de l'incertitude des dimensions évaluées sur les images optiques ou MEB. De plus on considère ici un film parfait, donc toutes les résistances électriques induites par des défauts dans les films ou aux interfaces ne sont pas considérées.

	Film Palladium (Pd)		Film Nichrome (NiCr)	
	Valeur	Source	Valeur	Source
ρο	30-35 10 ⁻⁸ Ω.m	[146][147]	130 10 ⁻⁸ Ω.m	[148]
L	8.8 10 ⁻⁶ m 5-10 10 ⁻⁶ m	[50][149] Mesurée à partir d'images MEB	24 10 ⁻⁶ m	Mesurée à partir d'images optiques
l	1.72 10 ⁻⁶ m 1.7 10 ⁻⁶ m	[50][149] Mesurée à partir d'images MEB	9 10 ⁻⁶ m	Mesurée à partir d'images optiques
h	40 10 ⁻⁹ m	Fabricant	33 10 ⁻⁹ m	Fabricant

Tableau 2.4 : Résistivités électriques et dimensions géométriques des films de palladium et de nichrome d'une pointe KNT.

Les résistances électriques peuvent être évaluées de manière plus précise lors de l'étalonnage en température comme présenté ci-dessous.

2.3.2.3 Étalonnage en température

Dans la littérature plusieurs méthodes pour étalonner cette pointe en température ont été développées. Certains utilisent un échantillon actif spécialement conçu pour avoir une température précise en un point. Gadea [87] utilise un système commercial de *Park Systems*, qui consiste en une cellule liquide chauffante. Dobson *et al.* [96][98] ont mis au point un microsystème électronique basé sur la mesure du bruit de Johnson d'une membrane métallique. Pour améliorer l'uniformité en température du système utilisé, Ge *et al.* [150] ont proposé un nouveau design de la membrane. Ce genre d'étalonnage se base sur le principe qui consiste à amener la pointe au contact d'un élément chauffant pour lequel on connait de manière précise la température. Cependant il faut être conscient que la température mesurée sur l'échantillon d'étalonnage diffère forcément de la température de l'élément résistif en palladium à l'extrémité de la pointe SThM, entre autres à cause de la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon et du gaz environnant. Une autre méthode d'étalonnage utilisée qui s'affranchit de ces effets négatifs est de chauffer la pointe entièrement et de suivre sa résistance électrique en fonction de la température. Ge [141][151] a choisi d'immerger la pointe dans un liquide de fluorocarbure qui est chauffé par un module Peltier. Assy [71] et Puyoô [50] utilisent un four pour étalonner en température la pointe.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étalonner la pointe en température dans un four également. Toute la pointe est chauffée uniformément par le four et pour différentes températures on relève la résistance électrique totale de la pointe. La résistance électrique mesurée est la somme des résistances électriques des trois éléments résistifs de la pointe (Au, NiCr et Pd) et lors de la montée en température dans le four chacun de ces éléments va contribuer à la variation de la résistance électrique mesurée. Ce qui peut s'écrire ainsi :

$$R_{el_p} = R_{el_{p}} + R_{el_{p}} \cdot \alpha_p \Delta T = R_{el_{NiCr}} + R_{el_{Au}} + R_{el_{Pd}}$$

$$(2.33)$$

$$R_{el_{-p}} = (R_{el0_{-NiCr}} + R_{el0_{-Au}} + R_{el0_{-Pd}}) + (R_{el0_{-NiCr}} \cdot \alpha_{NiCr} + R_{el0_{-Au}} \cdot \alpha_{Au} + R_{el0_{-Pd}} \cdot \alpha_{Pd})\Delta T$$
(2.34)

avec R_{el_p} , $R_{el_{NiCr}}$, $R_{el_{Au}}$ et $R_{el_{Pd}}$ les résistances électriques de la pointe, du film de nichrome, du film d'or et du film de palladium respectivement. R_{el0_x} représente la résistance électrique de ces mêmes éléments (x = p, NiCr, Au, Pd) à température ambiante ($T_a = 20$ °C) et α_x représente le coefficient en température (en K⁻¹) pour chaque élément également.



Figure 2.23 : Courbes caractéristiques d'étalonnage en température $R_{el_p} = f(T_{four})$ et $\alpha_p = f(T_{four})$ d'un lot de cinq pointes neuves.

Cinq pointes neuves d'un même lot ont été étalonnées dans le four, on trace alors la résistance électrique et le coefficient en température de la pointe en fonction de la température du four : $R_{el_p} = f(T_{four})$ et $\alpha_p = f(T_{four})$ (Figure 2.23), α_p étant défini à partir de la pente de $R_{el_p} = f(T_{four})$,

$$\alpha_p = \frac{1}{R_{el_p}} \cdot \frac{\Delta R_{el_p}}{\Delta T_{four}}$$
(2.35)

Pour ce lot de cinq pointes neuves, on mesure donc à $T_{four} = 20$ °C une valeur moyenne avec une étendue de $R_{el0_p} = 320,43 \pm 10,31 \ \Omega$ ce qui correspond aux valeurs annoncées par le fabricant. On observe que le coefficient en température de la pointe diminue avec l'augmentation de la température d'environ 4% pour une élévation de 50 K. Sur le lot des cinq pointes, on a une valeur moyenne et une étendue de $\alpha_{0_p} = 7,93 \pm 0,17 \ 10^{-4} \ K^{-1}$. Pour évaluer les résistances électriques du palladium et du nichrome on résout le système d'équations établi à partir des équations (2.33) et (2.34) :

$$\begin{cases} R_{el0_{-p}} = R_{el0_{-NiCr}} + R_{el0_{-Au}} + R_{el0_{-Pd}} \\ R_{el0_{-p}} \cdot \alpha_p = R_{el0_{-NiCr}} \cdot \alpha_{NiCr} + R_{el0_{-Au}} \cdot \alpha_{Au} + R_{el0_{-Pd}} \cdot \alpha_{Pd} \end{cases}$$
(2.36)

Le Tableau 2.5 récapitule les coefficients en température à température ambiante des éléments résistifs de la pointe KNT existants dans la littérature. Les valeurs marquées (*) sont des valeurs mesurées sur une couche mince mais pas forcément sur une pointe KNT. On indique également la résistance électrique de la couche mince d'or à température ambiante. En raison de ses dimensions, on fait l'hypothèse que la couche mince d'or est l'élément le plus reproductible et ses propriétés sont donc considérées constantes d'une pointe à l'autre.

Grandeur	Valeur	Source
α _{0_NiCr}	$\begin{array}{c} \textbf{1,65} \pm \textbf{0,05} \ \textbf{10^{-4} K^{-1}} \\ 2,4 \ x \ 10^{-4} \ \textbf{K}^{-1} \\ 1,5 \pm \ \textbf{0,5} \ 10^{-4} \ \textbf{K}^{-1} \ \ast \end{array}$	A. Assy [71] E. Puyoô [50] S.Vinayak <i>et al.</i> [148]
α_{0_Au}	2,2 10 ⁻³ K ⁻¹	A. Pic <i>et al</i> . [152]
α_{0_Pd}	$\begin{array}{c} \textbf{1,37} \pm \textbf{0,02} \ \textbf{10^{-3}} \ \textbf{K^{-1}} \\ 1,2 \ 10^{-3} \ \textbf{K^{-1}} \\ 1,171 \pm 0,0733 \ 10^{-3} \ \textbf{K^{-1}} \\ \sim 2 \ 10^{-3} \ \textbf{K^{-1}} \ast \end{array}$	A. Assy [71] E. Puyoô [50][153][149] Y. Ge [141] G.Wedler <i>et al.</i> [147]
R _{el0_Au}	50 Ω	Fabricant Kelvin Nanotechnology

Tableau 2.5 : Valeurs de la résistance électrique de l'or et des coefficients en température des éléments résistifs (Pd, NiCr, Au) d'une pointe SThM en palladium à température ambiante.

En résolvant le système d'équations (2.36) en prenant les valeurs en gras dans le Tableau 2.5 on détermine les résistances électriques à température ambiante du palladium et du nichrome :

$$R_{el0_{-Pd}} = 82,66 \pm 7,79 \,\Omega$$
$$R_{el0_{-NiCr}} = 187,77 \pm 5,29 \,\Omega$$

Ces valeurs sont en accord avec celles indiquées par le fabricant. On remarque que, sur un lot de cinq pointes, on a des variations de l'ordre de 2-3 % sur R_{el0_p} et α_{0_p} , ce qui entraine ensuite une variation de

quasiment 10 % sur l'évaluation de R_{el0_Pd} . Il est donc préférable, dans le but de faire des mesures quantitatives, de vérifier pour chaque pointe la résistance électrique du palladium.

Après avoir évalué la dispersion des mesures sur un lot de cinq pointes neuves, on souhaite évaluer la dispersion pour une même pointe après plusieurs étalonnages dans le four. Pour cela, une pointe neuve est soumise à des montées et descente en température sur quatre cycles successifs dans un four (Figure 2.24). Pour une même pointe, après les quatre cycles, on relève la valeur moyenne et l'étendue de $R_{el0_p} = 333,97 \pm 2,63 \Omega$ c'est-à-dire une variation inférieure à 1 %. La résistance électrique globale de la pointe est donc stable. Pour le coefficient en température on mesure $\alpha_{0_p} = 7,68 \pm 0,65 \ 10^{-4} \ K^{-1}$, soit une variation de quasiment 9 %. Après calcul, on trouve :

$$R_{el0_{-Pd}} = 82,55 \pm 16,80 \,\Omega$$
$$R_{el0_{-NiCr}} = 201,43 \pm 19,36 \,\Omega$$

soit une variation maximale de 20 % pour la résistance électrique du palladium et 10 % pour celle du nichrome.



Figure 2.24 : Courbes (a) $R_{el_p} = f(T_{four})$ et (b) $\alpha_p = f(T_{four})$ pour une même pointe sur quatre cycles de montée et descente en température. (c) représente pour chaque série de mesures, les valeurs à température ambiante R_{el0_p} et α_{0_p} .

Cette étude démontre que le coefficient en température de la pointe est sensible aux variations de températures, ce qui peut s'expliquer par le fait que dans le four la pointe subit un recuit, provoquant ainsi une modification de la structure cristalline notamment une augmentation de la taille des grains. La variation du coefficient en température et de la résistivité électrique des films minces métalliques en fonction de la température de recuit a été démontré par [146][148][154][155] et on observe que pour un recuit de 100 °C environ le coefficient en température de films minces de nichrome peut augmenter de 30 à 50% [148]. Dans le cas précis de la pointe SThM KNT, il est difficile de découpler les variations du palladium, du nichrome et de l'or. On limitera le nombre d'étalonnages dans le four pour éviter de modifier les coefficients en température de l'or et du nichrome plus particulièrement.

2.3.2.4 Étalonnage en courant électrique

L'objectif de cet étalonnage est de déterminer la relation entre la résistance électrique de la pointe et la température de l'élément résistif en palladium lorsque la pointe est chauffée par effet Joule. Pour différents courants (I_p) , on relève la tension électrique (V_p) de la pointe et on trace les courbes caractéristiques $V_p = f(I_p)$ et $R_{el_p} = f(P_p)$ (Figure 2.25), R_{el_p} étant la résistance électrique de la pointe définie par $R_{el_p} = \frac{V_p}{I_p}$ et P_p étant la puissance électrique de la pointe définie par $P_p = V_p.I_p$. Les incertitudes sur I_p et V_p , correspondant à celles des instruments de mesure et des calibres utilisés, sont égales à 0,012 % et 0,006 % respectivement. Il en résulte une incertitude de 0,018 % sur R_{el_p} et P_p (non visible sur la Figure 2.25). Ces mesures sont réalisées sous air ambiant et sous vide primaire (~ 1,8 10⁻¹ mbar). À partir des courbes de la Figure 2.25 (b), on observe un écart de R_{el0_p} égal à $\Delta R_{el0_p} = 0,076$ Ω entre la valeur déterminée à partir de la courbe dans l'air ambiant ($R_{el0_p} = 328,588 \Omega$) et celle obtenue à partir de la courbe dans le vide primaire ($R_{el0_p} = 328,664 \Omega$). Cet écart, traduit en température par l'équation (2.38), équivaut à $\Delta \overline{\theta} = 0,74$ K.



Figure 2.25 : Courbes caractéristiques (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_{el_p} = f(P_p)$ dans l'air ambiant et dans le vide primaire d'une pointe SThM KNT.

Quand on chauffe la pointe par effet Joule en appliquant un courant, on obtient une variation de la résistance électrique totale par rapport à celle déterminée à la température ambiante quand la pointe n'est pas chauffée :

$$\Delta R_{el_p} = R_{el_p} - R_{el_p} \tag{2.37}$$

Cette variation globale est due à 99% à la variation de la résistance électrique du palladium, comme le démontre Pic [42]. Dans la suite de l'étude, on néglige les 1% de variation liés à la résistance électrique de l'or et on attribue toute variation de la résistance électrique de la pointe à une variation de la résistance

électrique du palladium. On déduit l'augmentation en température moyenne du palladium ($\overline{\theta}$) engendrée par le chauffage par effet Joule :

$$\overline{\Theta} = \frac{\Delta R_{el_p}}{R_{el0_Pd} \cdot \alpha_{0_Pd}}$$
(2.38)

En considérant une incertitude de 10 % sur R_{el0_Pd} et α_{0_Pd} comme évaluée dans la partie précédente, on obtient une incertitude de 20% sur $\overline{\theta}$. La Figure 2.26 présente $\overline{\theta}$ en fonction de I_p et $\Delta R_{el p}$.

Les courbes des Figure 2.25 et Figure 2.26 montrent que pour un même courant dans la pointe (une même puissance) la résistance électrique (la température moyenne) de l'élément résistif est plus faible dans l'air que dans le vide car l'échange thermique entre l'air et la pointe permet de refroidir la pointe.



Figure 2.26 : Élévation de la température moyenne du palladium dans l'air ambiant et dans le vide en fonction (a) du courant I_p *et (b) de* ΔR_{el_p} .

Il est important de préciser, comme pour la pointe Wollaston, que l'augmentation de température déterminée à partir de la mesure de la résistance électrique correspond à l'augmentation de la température moyenne de l'élément de palladium. La Figure 2.27 présente le profil réel de l'augmentation de la température dû à un échauffement par effet Joule le long de la pointe KNT (dans le palladium et l'or). Ce profil a été obtenu par A. Alkurdi, en modélisant la pointe par éléments finis, lorsque la pointe est chauffée par un courant de 1,5 mA loin de tout échantillon dans le vide. On voit que l'augmentation de la température maximale (par rapport à l'ambiante) à l'extrémité de la pointe est de $\theta_{extrémité} = 115$ K. L'augmentation de la température moyenne dans le palladium est de $\overline{\theta}_{Pd} = 81$ K. Il existe donc un rapport de 1,42 entre $\theta_{extrémité}$ et $\overline{\theta}_{Pd}$ (Figure 2.26) :

$$\theta_{extrémité} = 1,42 \ \theta_{Pd} \tag{2.39}$$

Dans l'or l'augmentation moyenne est de $\overline{\theta}_{Au} = 11,5$ K avec une valeur maximale de $\theta_{max-Au} = 24$ K. On observe donc une élévation en température moyenne dans la ligne d'or de 15 % par rapport à celle du palladium.

Cette modélisation de la pointe permet également de comparer l'augmentation de la température moyenne ($\overline{\theta}$), en prenant en compte ou non la puissance électrique dissipée dans l'or. Sur la Figure 2.27, les deux courbes semblent superposées. Il existe cependant une faible variation. Lorsque l'on considère la dissipation dans l'or, l'augmentation de la température moyenne dans le palladium est de $\overline{\theta}_{Pd} = 81$ K. Quand la dissipation dans l'or est négligée, $\overline{\theta}_{Pd} = 80$ K. Il existe donc un écart de 1 K, soit environ 1 % de variation entre l'augmentation de la température moyenne évaluée en considérant la puissance dissipée dans l'or et celle en négligeant la puissance dissipée dans l'or.

Ces différentes courbes d'étalonnage permettent de choisir le point de fonctionnement idéal selon les conditions expérimentales souhaitées et de connaitre la température moyenne de l'élément résistif en palladium.



Distance le long de la pointe (µm)

Figure 2.27 : Profil réel de l'augmentation de la température liée à un échauffement par effet Joule dans la pointe KNT.

Air ambiant Vide primaire $\int \overline{G}$ Air ambiant Air ambiant Vide primaire $\int G$ G Q,0 O,0 O,0O,

2.3.2.5 Conductance thermique de la pointe

Figure 2.28 : Évaluation de la conductance thermique du film de palladium dans l'air ambiant et dans le vide.

Le système considéré pour déterminer la conductance thermique est l'élément qui chauffe le plus par effet Joule, c'est-à-dire le film de palladium. La conductance thermique (*G* en W.K⁻¹) pour la pointe KNT est définie comme étant la puissance dissipée dans le film de palladium (P_{Pd}) divisée par l'élévation en température maximale à l'extrémité ($\theta_{extrémité}$)

$$G = \frac{P_{Pd}}{\theta_{extrémit\acute{e}}} = \frac{R_{el_Pd} \cdot I_p^2}{\theta_{extrémit\acute{e}}}$$
(2.40)

ou bien divisée par l'élévation en température moyenne ($\overline{\theta}$) :

Chapitre II. Montage électrique et analyse des pointes thermorésistives

$$\bar{G} = \frac{P_{Pd}}{\bar{\theta}_{Pd}} = \frac{R_{el_Pd}.I_p^2}{\bar{\theta}_{Pd}}$$
(2.41)

L'incertitude de G (ou \bar{G}), calculée par l'équation (2.27), correspond à 30 % environ en prenant en compte les incertitudes de R_{el_Pd} , I_p et $\theta_{extrémité}$ (ou $\bar{\theta}_{Pd}$) égales respectivement à 10 %, 0,012 % et 20 %.

Les valeurs des conductances thermiques et résistances thermiques associées $R = \frac{1}{G}$ du palladium évaluées dans l'air et dans le vide sont répertoriées dans le Tableau 2.6 et représentées sur la Figure 2.28. \bar{G} et \bar{R} calculés à partir de $\bar{\theta}$ sont également indiqués.

		Air ambiant	Vide primaire (~ 1.8 10 ⁻¹ mbar)
Conductance thermique (10 ⁻⁶ W.K ⁻¹)	G	$G_{air}=1,21\pm0,36$	$G_{vide}=0,91\pm0,27$
	Ē	$\bar{G}_{air}=1,70\pm0,51$	$\bar{G}_{vide} = 1,27 \pm 0,38$
Résistance thermique (10 ⁵ K.W ⁻¹)	R	$R_{air} = 8,25 \pm 2,48$	$R_{vide} = 11,0 \pm 3,31$
	\overline{R}	$\bar{R}_{air} = 5,89 \pm 1,77$	$\bar{R}_{vide} = 7,87 \pm 2,36$

Tableau 2.6 : Conductance thermique et résistance thermique de l'élément résistif en palladium d'une pointe SThM KNT dans l'air ambient et dans le vide.

Comme précédemment, à partir du transfert thermique conducto-convectif entre l'élément résistif en palladium et l'air ambiant, $G_{cc} = G_{air} - G_{vide} = 0.31 \,\mu W. K^{-1}$, on peut déterminer le coefficient de pertes thermiques dans l'air (h_{air}) :

$$h_{air} = \frac{G_{cc}}{S} = \frac{G_{cc}}{4.L.l+2.L.e}$$
(2.42)

L et *l* étant respectivement la longueur et la largeur d'un film de palladium (Tableau 2.4) et *e* l'épaisseur du levier en SiNx. D'après la Figure 2.29, les valeurs de h_{air} évaluées oscillent entre 3500 et 9000 W.m⁻².K⁻¹. Ces valeurs sont comparables à celle évaluée par E. Puyoô [50] qui trouve $h_{air} = 6100$ W.m⁻².K⁻¹ en considérant des pertes de chaleur par convection au niveau d'un levier de pointe KNT en SiO₂ dans son étude.



Figure 2.29 : Évaluation du coefficient de pertes thermiques dans l'air des films en palladium d'une pointe SThM KNT pour différentes largeurs et longueurs de films.

92 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

2.3.2.6 Effet du laser sur la mesure électrique

Lors des mesures SThM, le laser utilisé pour asservir la force entre la pointe et l'échantillon et assurer qu'elle reste constante se réfléchit au niveau le plus large de la ligne d'or sur la pointe (Figure 2.30 (a)). Le laser entraine une augmentation de la résistance électrique totale mesurée (Figure 2.30 (b)) de manière constante et indépendante du courant de la pointe. L'élévation de la résistance électrique liée au laser est mesurée à $\Delta R_{laser-air} = 0,45 \Omega$ dans l'air ambiant et $\Delta R_{laser-vide} = 0,74 \Omega$ dans le vide primaire. Cette augmentation de la résistance électrique correspond à un effet photothermique du laser qui chauffe la pointe en injectant une puissance constante additionnelle. La difficulté est de savoir quels sont les éléments chauffés par le laser. On peut considérer deux cas limites :

- Cas 1 : Toute la pointe est chauffée et thermalisée

La variation de la résistance électrique mesurée traduit la variation des résistances électriques de tous les éléments résistifs. Dans le calcul de la variation de température, on considère donc la résistance électrique et le coefficient en température de la pointe entière :

$$\overline{\theta}_{laser} = \frac{\Delta R_{laser}}{R_{el0_p} \cdot \alpha_{0_p}} \tag{2.43}$$

on obtient alors une élévation de la température moyenne de la pointe de $\theta_{laser-air} = 1,8$ K dans l'air et de $\overline{\theta}_{laser-vide} = 3,0$ K dans le vide.

- Cas 2 : Seul le film de palladium est chauffé

Le levier n'est pas chauffé par le laser, seul le film de palladium chauffe dû à la puissance injectée par le laser. On considère donc les paramètres du palladium (R_{el0_Pd} et α_{0_Pd}) dans le calcul de $\overline{\theta}_{laser}$:

$$\overline{\theta}_{laser} = \frac{\Delta R_{laser}}{R_{el0_Pd} \cdot \alpha_{0_Pd}}$$
(2.44)

on obtient alors une élévation de la température moyenne de la pointe de $\bar{\theta}_{laser-air} = 4,0$ K dans l'air et de $\bar{\theta}_{laser-vide} = 6,5$ K dans le vide.



Figure 2.30 : (a) Schéma indiquant où le spot laser est réfléchi sur une pointe SThM KNT, (b) la résistance électrique de la pointe avec ou sans laser dans l'air ambiant et dans le vide primaire.

2.3.2.7 Temps de réponse thermique de la pointe

La réponse thermique de cette pointe SThM se comporte également comme un filtre passe-bas et l'étude en fréquences permet de déterminer la fréquence de coupure et le temps de réponse thermique de la pointe. De la même manière que ce qui a été détaillé dans la partie 2.3.1.3, la tension mesurée à 3ω est directement proportionnelle à l'harmonique de température à 2ω [153] :

$$U_{p_3\omega} = \frac{R_{0.}I_{0}}{2} \alpha_{Pd}. \theta_{2\omega}$$
(2.45)

Les mesures expérimentales, réalisées sous vide primaire (1,8 10^{-1} mbar), du module de la tension à 3 ω en fonction de la fréquence sont représentées sur la Figure 2.31. Comme l'a démontré E.Puyoô [50][149], la tension mesurée à l'harmonique 3 ω aux bornes de la pointe correspond à la somme de trois signaux (Figure 2.32):

i. Un signal dépendant du film de palladium : $(U_{p_{3\omega}})_{Pd}$

Le film de palladium chauffe par effet Joule et se comporte thermiquement comme un filtre passe-bas avec une fréquence de coupure.

ii. Un signal correspondant aux éléments résistifs de nichrome : $(U_{p_{2}3\omega})_{NiCr}$

De manière similaire à l'élément de palladium, les deux éléments résistifs en nichrome s'échauffent légèrement par effet Joule lorsqu'on applique un courant et ce signal thermique se détecte sur la tension mesurée à l'harmonique 3ω . Les deux éléments résistifs en nichrome se comportent également comme un filtre passe-bas et ont donc une fréquence de coupure qui leur est propre (inférieure à celle du palladium).

iii. Un signal lié à la distorsion produite par le générateur de courant utilisé : $(U_{p_3\omega})_{distorsion}$

À basse fréquence, ce terme de distorsion reste négligeable comparé aux deux autres termes. Par contre, après la fréquence de coupure, il peut devenir prépondérant devant le signal thermique. E Puyoô [50] démontre que la contribution de la distorsion influence principalement la phase de la tension à l'harmonique 3ω pour les fréquences supérieures à la fréquence de coupure et peu le module.



Figure 2.31 : Tension à l'harmonique 300 en fonction de la fréquence pour une pointe SThM KNT.

94 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés Des mesures expérimentales et de l'ajustement calculé de la Figure 2.31, on identifie la première diminution du signal correspondant à la fréquence de coupure du nichrome $f_{c_NiCr} \sim 150$ Hz. Puis on relève la fréquence de coupure correspondant à l'élément de palladium $f_{c_Pd} \sim 5900$ Hz. Ces valeurs sont comparables à celles évaluées par E. Puyoô $f_{c_NiCr} \sim 111$ Hz et $f_{c_Pd} \sim 2750$ Hz [50][149][153]. On en déduit alors un temps de réponse thermique de la sonde qui est égale à $\tau_{Pd} = 0,2$ ms si on ne considère que le palladium et à $\tau_{NiCr} = 7$ ms si l'on tient compte du film de nichrome. Il est important de préciser que ce temps de réponse lié au nichrome doit être considéré lorsqu'on chauffe la pointe par un courant hors contact si l'on veut s'assurer de la thermalisation de la pointe. En revanche lorsqu'on vient en contact, seul l'élément en palladium est refroidi par échange de flux. Les résistances de nichrome sont suffisamment éloignées de l'échantillon pour considérer qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre l'échantillon et le nichrome. On peut alors considérer lorsqu'on est en contact que le temps de réponse thermique de la pointe lorsqu'on est en contact que le temps de réponse thermique de la pointe lorsqu'on est en contact que le temps de réponse thermique de la pointe lorsqu'on est en contact que le temps de réponse thermique de la pointe lorsqu'on est en contact que le temps de réponse thermique de la pointe est de 0,2 ms.



Figure 2.32 : Tracés théoriques de la tension en 3w aux bornes d'une sonde en palladium. E.Puyoô [50][149].

2.3.2.8 Constante de raideur de la sonde

Pour connaitre la force appliquée lorsqu'on est au contact, il est important de déterminer précisément la constante de raideur de la sonde, l'indication donnée par le constructeur n'étant pas très précise (~ 0.5 N.m⁻¹). En principe la constante de raideur (k_r) peut être déterminée à partir de la géométrie du levier de la pointe. Pour un levier rectangulaire la constante de raideur s'exprime ainsi [82] :

$$k_r = \frac{E.l.e_p^3}{4.L^3}$$
(2.46)

E étant le module de Young (Pa), *l* étant la largeur (m), e_p l'épaisseur (m) et *L* la longueur (m) du levier. La formule a été adaptée pour les géométries variées des pointes AFM [156][157]. Par exemple pour une pointe particulière avec un levier en forme de V, Sader [158] propose :

$$k_r = \frac{E \cdot l \cdot e_p^3}{2 \cdot L^3} \cos\Theta \left[1 + \frac{4 \cdot l^3}{e_p^3} (3 \cdot \cos\Theta - 2) \right]^{-1}$$
(2.47)

avec Θ le demi-angle d'ouverture du V. Les dimensions de la pointe influent à la puissance troisième sur la valeur de la constante de raideur. Une faible variation ou incertitude sur ces dimensions géométriques modifie beaucoup la constante de raideur évaluée par le calcul. Le module de Young peut également varier entre celui d'un matériau massif et celui d'un levier de quelques centaines de nm d'épaisseur. Plusieurs études [156][159] mettent en avant les écarts qui existent entre les formules théoriques et les mesures expérimentales. Différentes expériences ont été proposées pour évaluer expérimentalement la constante de raideur du levier. Butt *et al.* [82] décrivent en détail les diverses méthodes existantes comme celle qui consiste à attacher une masse connue à l'extrémité du levier et à évaluer sa déflexion (Cleveland *et al.* [160]). Mais la méthode la plus facile à mettre en place et sûrement la plus utilisée est celle proposée par Gibson *et al.* [161]. Elle consiste à étalonner un levier de référence de géométrie simple (rectangulaire) et d'utiliser cette référence pour défléchir par appui le levier inconnu (Figure 2.33). La constante de raideur du levier inconnu s'exprime alors :

$$k_r = k_{ref} \frac{Z_p - Z_c}{Z_c} = k_{ref} \frac{1 - Z_c/Z_p}{Z_c/Z_p}$$
(2.48)

 k_{ref} étant la constante de raideur du levier de référence et Z_c/Z_p étant la pente de la courbe de force obtenue sur le levier de référence. C'est cette méthode qu'on applique pour déterminer la constante de raideur du levier de la pointe SThM KNT. Les leviers de référence sont ceux de chez Veeco. On trouve alors pour la pointe étudiée une constante de raideur égale à $k_r = 0,072$ N.m⁻¹. Cette valeur est éloignée de la valeur annoncée par le fabricant ($k_r \sim 0,5$ N.m⁻¹). Des mesures expérimentales réalisées sur quatre pointes différentes et par différents expérimentateurs du laboratoire confirment une constante de raideur des pointes KNT inférieure à 0,1 N.m⁻¹ avec une valeur moyenne de $k_r = 0,089$ N.m⁻¹.



Figure 2.33 : Méthode expérimentale permettant de déterminer la constante de raideur inconnue d'une pointe en s'appuyant sur un levier étalonné [82].

(a) (c) Modèle (b) Réel T_{max} Т R_{levier} T_{max} Source Joule volumique dans la R_{pointe} branche R_p **R**´_{pointe} inta R R, **R**'_{levier} $T \to T_a$ T_a

2.3.2.9 Schéma équivalent en résistances thermiques

Figure 2.34 : (a) Schéma et schémas équivalents en résistances thermiques (b) réel et (c) considéré comme modèle.

96 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés Dans la sonde KNT, l'élément résistif principal chauffé par effet Joule est la couche mince en palladium, située à l'extrémité de la sonde. Le support de la sonde est considéré comme un puit thermique. Un gradient thermique existe donc dans le palladium (pointe) et dans la couche mince en or (levier). La température maximale est située à l'extrémité de la pointe. Quand on considère le système sonde-échantillon, on distingue trois flux (Figure 2.34) :

- le flux thermique dans la sonde (pointe + levier)
- le flux thermique correspondant aux pertes thermiques par transfert conducto-convectif dans le gaz environnant,
- le transfert thermique de la pointe vers l'échantillon.

La puissance Joule engendrée dans la couche mince de palladium (pointe) induit une résistance thermique dans la pointe et dans le levier (R'_{pointe} et R'_{levier}). En parallèle, le transfert thermique vers l'échantillon et les éventuelles pertes thermiques dans le gaz environnant ajoutent une (ou deux) résistance(s) thermique(s) : R'_{p-e} et R'_{cc} .

Le schéma de la Figure 2.34 (b) représente le réseau équivalent en résistances. Le modèle considéré, présenté sur la Figure 2.34 (c), est légèrement différent du schéma réel car on fait l'hypothèse que la puissance Joule est injectée de manière identique dans les trois branches en parallèle : $(R_{pointe} + R_{levier}), R_{p-e}$ et R_{cc} .

2.3.3 Nanopointe en silicium dopé

2.3.3.1 Configuration générale de la pointe



Figure 2.35 : (a) et (c) images MEB et (b) image optique d'une sonde en silicium dopé. On distingue les bras fortement dopés (coloriés en jaune sur les images) et la partie résistive faiblement dopée (coloriée en rouge) au niveau de la jonction des jambes. Sur l'image (c) on voit la pointe pyramidale haute de 3-6 µm environ et avec un rayon estimé à 10-20 nm.

Les nanopointes en silicium ont été à l'origine développées par IBM pour le stockage de données. Ces pointes très fines et fabriquées en série permettent, lorsqu'elles sont utilisées en parallèle, l'écriture en induisant localement le changement de phase d'un polymère et la lecture de données [162]–[164].

Ces sondes en silicium dopé ont une forme en U. Les bras du levier sont fortement dopés au phosphore (dopage $n \sim 10^{20}$ cm⁻³) alors que la jonction entre les deux bras est faiblement dopée (dopage $n \sim 10^{17}$ cm⁻³). C'est cette région faiblement dopée qui devient résistive et chauffe à l'application d'un courant (voir Figure 2.35). À l'extrémité de la sonde, au niveau de la partie résistive, une pointe de forme pyramidale et haute de 3-6 µm environ est gravée [165]. L'extrémité de cette pointe a un rayon de courbure de l'ordre de 10-20 nm [10][41][78][165]. Avec ces dimensions, similaires à celles des pointes AFM, cette nano-pointe permet d'obtenir une résolution spatiale topographique de quelques dizaines de nanomètres. Elle peut être chauffée jusqu'à environ 1000 °C permettant des utilisations et des applications diverses : études locales des propriétés thermomécaniques (conductivité thermique, température de changement de phase pour les polymères), nano-lithographie ou stockage de données [9]. Les pointes utilisées dans le cadre de cette étude ont un levier d'épaisseur $e_p = 2 \mu m$, de longueur $L_j = 300 \mu m$ et chaque bras a une largeur $l_j = 10 \mu m$.

Zone fortement dopée (bras du levier)	Zone faiblement dopée (élément chauffant)	Référence
Concentration : $1 \ 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Résistivité électrique : $\rho_j = 8 \ 10^{-4} \ \Omega.\text{cm}$	Concentration : $1 \ 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Résistivité électrique : $\rho_h = 9 \ 10^{-2} \Omega.\text{cm}$	[45]
Concentration : $2 \ 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Résistivité électrique : $\rho_j \sim 7 \ 10^{-4} \ \Omega.\text{cm}$	Concentration : 5 10^{17} cm ⁻³ Résistivité électrique : $\rho_h \sim 3 \ 10^{-2} \ \Omega.$ cm	[166]
	Concentration : $3 \ 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Résistivité électrique : $\rho_h = 4 \ 10^{-2} \Omega.\text{cm}$	[167]
Concentration : 1,3 10^{20} cm ⁻³ Résistivité électrique : $\rho_j = 6 \ 10^{-4} \ \Omega.$ cm	Concentration : 3,3 10^{17} cm ⁻³ Résistivité électrique : $\rho_h \sim 10 \ 10^{-2} \Omega$.cm	[168]

Tableau 2.7 : Valeurs des résistivités électriques à $T_a = 20$ °C pour des concentrations en phosphore proche de 10^{20} cm⁻³ pour les jambes et proche de 10^{17} cm⁻³ pour la partie résistive des pointes en silicium dopé.

2.3.3.2 Détermination des résistances électriques à partir des dimensions géométriques

Pour obtenir une idée des résistances électriques à température ambiante des différentes zones de la pointe on peut les évaluer à partir de la résistivité électrique et des dimensions géométriques de chaque zone. La résistivité électrique dépend du dopage de la zone et est d'autant plus élevée que le dopage est faible. Les différentes valeurs des résistivités électriques à température ambiante ($T_a = 20$ °C) pour les pointes en silicium dopée *n* (au phosphore) de la littérature sont référencées dans le Tableau 2.7. Pour les bras du levier de la pointe, si on considère, une longueur $L_j = 300 \pm 3 \,\mu\text{m}$, une largeur $l_j = 10 \pm 0.2 \,\mu\text{m}$, une épaisseur $e_p = 2 \pm 0.06 \,\mu\text{m}$ et une résistivité $\rho_j = (7 \pm 1) \, 10^{-4} \,\Omega.$ cm, on trouve une résistance électrique $R_{el0 \ j}$ (à T_a):

$$R_{el0_j} = 2 \cdot \frac{\rho_j L_j}{l_j \cdot e_p} = 210 \pm 40 \ \Omega$$
(2.49)

On estime l'incertitude à environ 20 %, basée sur les incertitudes de chaque grandeur :

$$\frac{\delta R_{el0_j}}{R_{el0_j}} = \frac{\delta \rho_j}{\rho_j} + \frac{\delta L_j}{L_j} + \frac{\delta l_j}{l_j} + \frac{\delta e_p}{e_p} = \frac{14}{100} + \frac{1}{100} + \frac{2}{100} + \frac{3}{100} = 20\%$$
(2.50)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés Pour la partie résistive peu dopée de la pointe, le Tableau 2.7 montre que les valeurs de la résistivité électrique de la littérature sont plus dispersées dans la gamme $\rho_h = [3 - 10] \ 10^{-2} \Omega$.cm. De plus la géométrie exacte de la zone dopée n'est pas parfaitement définie et il peut exister un gradient de la concentration lié à la fabrication [165][169]. D'après les images MEB et optiques de la Figure 2.35, on peut approximer cette zone à une géométrie rectangulaire de longueur $L_h = 12 \pm 2 \mu m$, de largeur $l_h = 6 \pm 2 \mu m$ et d'épaisseur $e_p = 2 \mu m$. La Figure 2.36 présente les valeurs de résistances électriques (R_{el0_h}) évaluées pour différentes résistivités électriques, longueurs et largeurs. On observe que pour les valeurs considérées, la résistance électrique de la partie résistivité électrique (dépendante du dopage) de la pointe montrent une incertitude importante. Il est donc important de caractériser plus précisément chaque pointe de manière expérimentale, comme présenté dans les parties suivantes.



Figure 2.36 : Valeurs de résistances électriques possibles pour la zone résistive peu dopée d'une pointe SThM en silicium pour différentes résistivités électriques et différentes longueurs et largeurs de la zone dopée (considérée rectangulaire).

2.3.3.3 Étalonnage en température

Contrairement aux deux pointes métalliques précédemment décrites, cette pointe en silicium dopé (matériau semi-conducteur) a une résistance électrique qui ne dépend pas linéairement de la température. La Figure 2.37 présente la variation caractéristique de la résistance électrique en fonction de la température de l'élément résistif d'une pointe SThM en silicium dopé [59]. On observe deux comportements opposés, dans un premier temps la résistance électrique croît avec l'augmentation de la température puis après avoir atteint un maximum à T_{seuil} , la résistance électrique diminue avec l'augmentation de la température.



Figure 2.37 : Variation de la résistance électrique $(R_{el,p})$ *en fonction de la température de l'élément résistif pour une pointe SThM en silicium dopé* [59].



Figure 2.38 : Images optiques d'une pointe en silicium dopé chauffée à une température supérieure à T_{seuil} dans l'air ambiant, on distingue alors l'échauffement qui s'étend le long des bras du levier avec l'augmentation de la température.

Le premier comportement de la résistance électrique est majoritairement dû aux dopants. Pour les électrons libres, avec l'augmentation de la température par effet Joule, le temps moyen entre deux chocs diminue, entrainant une diminution de la mobilité des porteurs ayant pour conséquence une augmentation de la résistance électrique [10][170][171]. Puis à partir d'une certaine température, la densité de porteurs intrinsèques dans le silicium devient majoritaire devant la densité de dopants. Les porteurs supplémentaires qui deviennent ainsi disponibles entrainent une diminution de la résistance électrique. La résistance de l'élément chauffant continue de baisser jusqu'à ce que le courant traversant le levier soit limité principalement par la résistance des bras du levier. Lorsque la pointe a ce comportement, l'échauffement n'est plus localisé dans la région faiblement dopée mais s'étend progressivement également aux bras du levier [170]. Cet effet est visible et on observe à partir d'un certain courant, correspondant à T_{seuil} , que les bras du levier rougissement progressivement (Figure 2.38).

Lorsqu'on chauffe la pointe par effet Joule, il faut donc bien distinguer la première partie de la courbe, pour laquelle la résistance électrique augmente lorsque la température augmente. L'échauffement est alors localisé à l'extrémité de la pointe au niveau de la zone peu dopée, à 10 % près selon Lee *et al.* [172] et à 20 % près selon Kim *et al.* [51]. La température seuil est fonction du dopage [10] et également des dimensions du levier [170], elle s'élève généralement à plusieurs centaines de degrés Celsius (~400 °C [fabricant Anasys Instrument], 550 °C [10], 560 °C [172], 650 °C [171],~ 900°C [168][52]).

Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour étalonner en température la pointe SThM en silicium dopé [173]. Une première méthode consiste à déterminer la température à partir de la puissance Joule en considérant deux points particuliers : le premier point à température ambiante lorsque la puissance Joule est nulle et le deuxième point déterminé lorsque la résistance électrique est maximale, on a alors la puissance Joule seuil (P_{seuil}) et la température seuil (T_{seuil}) considérées connues. Puis on interpole entre ces deux points par une fonction linéaire [10]. Nelson *et al.* [171] démontrent que cette méthode implique beaucoup d'approximations et est peu précise, pouvant amener à réaliser une erreur de 100 %. Sur une étude de 25 pointes avec le même dopage et provenant d'un même wafer en silicium, ils évaluent par spectroscopie Raman la température seuil (T_{seuil}) et trouve des températures variant de 500 à 1300 °C avec une valeur moyenne à 810 °C et un écart-type de 160 K. Ils attribuent cette variation à l'épaisseur du levier qui peut considérablement changer sur un wafer de silicium et donc d'une pointe à l'autre. De plus, comme on le verra dans la suite, l'hypothèse d'une dépendance linéaire entre la puissance et la température n'est pas exacte sur toute la gamme de température : une dépendance quadratique apparaissant plus juste.

Une autre méthode possible pour déterminer la température de l'élément résistif est d'utiliser la thermométrie Raman [168][172][174]. Il faut être vigilant à limiter la puissance du laser pour ne pas

engendrer un échauffement supplémentaire trop conséquent. De plus il faut considérer avec attention l'effet photoélectrique du laser qui peut considérablement modifier la valeur de la résistance électrique s'il y a une excitation de porteurs induite par le laser. Nelson *et al.* [173] évaluent une variation typique de la résistance électrique de 2 % engendrée par le laser mais ont pu mesurer une variation allant jusqu'à 50 % dans certains cas. Les mesures expérimentales en thermométrie Raman et les modèles développés démontrent qu'il existe, pour les températures avant T_{seuil} , une dépendance quadratique [173] ou à la puissance 3,1 [168], entre la puissance Joule et la température. Cependant sur une gamme restreinte de température, on peut considérer une variation linéaire [45][172]. Une fois T_{seuil} dépassée, la dépendance reste linéaire [168][172]. Abel *et al.* [166][174] démontrent également, par cette méthode, l'existence d'un gradient de température dans la zone chauffante peu dopée qui peut être expliqué par un dopage non homogène lié à la fabrication. La précision des mesures par thermométrie Raman a été estimée à environ 5-10 % [173].

Enfin, une méthode d'étalonnage a été proposée où la pointe est chauffée en entier dans un four [169] ou à l'aide d'une plaque chauffante [173][175]. Nelson *et al.* [173] montrent que cette méthode présente un écart de 10-15 % par rapport à l'étalonnage par spectroscopie Raman. L'étalonnage par chauffage global de la pointe est d'autant plus précis que la résistance électrique des bras de la pointe est faible devant la résistance électrique de la zone faiblement dopée. Cette méthode d'étalonnage est également adaptée pour les hautes températures lorsque l'échauffement par effet Joule est étendu à toute la pointe.

Une méthode d'étalonnage, différente de celles précédemment décrites par le fait qu'elle consiste à être en contact avec un échantillon, a également été proposée pour évaluer la température de pointes SThM [91][173] [176]. Cette technique se base sur la température de fusion des matériaux et les changements thermomécaniques apparaissant à cette température. Alors que le matériau est chauffé (directement par la pointe [91] ou bien par une plaque chauffante [176]), le signal de déflexion de la pointe est mesuré. Lorsque le matériau atteint sa température de fusion, il se ramollit et la pointe s'enfonce dans la matière induisant une variation brusque sur le signal de déflexion. Nelson *et al.* [173] comparent cette méthode d'étalonnage à la thermométrie Raman et observent des écarts importants, ils jugent cette méthode peu adaptée aux pointes très affinées. La résistance de contact existante entre la pointe et la surface de l'échantillon entraine une différence de température entre l'extrémité de la pointe et la température de l'échantillon qu'il faut considérer. De plus pour certains matériaux (notamment les polymères), la température de fusion peut être progressive et non instantanée ce qui engendre une incertitude lors de la mesure. Cet étalonnage et son application seront étudiées plus en détails dans le Chapitre IV.

Similairement aux deux pointes décrites précédemment, on a fait le choix d'étalonner en température la pointe en silicium dopé dans un four. L'étalonnage est fait sur une gamme de température allant de la température ambiante à environ 180 °C. Cette valeur est choisie pour des raisons pratiques, car au-delà de cette température des éléments du support se détériorent (colle, gaine autour des fils de connexion ...) mais est également adaptée aux études prévues, notamment l'analyse de polymères présentant des températures maximales de changement de phases autour de 200 °C.

Région considérée	Coefficient en température (a)	Référence
Dointo ontiòro	1-3 10 ⁻³ K ⁻¹	[169]
Pointe entiere	5,6 10 ⁻³ K ⁻¹	[45] [172]
Zona récistiva nou donée	5 10 ⁻³ K ⁻¹	[167]
Zone resistive peu dopee	2 10 ⁻³ K ⁻¹	[168]
Jambes fortement dopées	2,6 10 ⁻³ K ⁻¹	[168]

Tableau 2.8 : Coefficients en température des différentes parties d'une pointe SThM en silicium dopée.



Figure 2.39 : Courbes caractéristiques (a) $R_p = f(T_{four})$ et (b) $\alpha_p = f(T_{four})$ pour trois pointes SThM en silicium dopé. La pointe n°3 a été caractérisée deux fois dans le four.

La Figure 2.39 présente les courbes caractéristiques de la résistance électrique (R_{el_p}) et du coefficient en température (α_p) de la pointe en fonction de la température du four (T_{four}) pour trois pointes provenant d'une même boîte (avec les mêmes dimensions géométriques). La pointe 3 a été caractérisée deux fois dans le four, avant et après une campagne de mesures. Dans la gamme de températures considérée (T_{four} < 180°C), la variation $R_{el_p} = f(T_{four})$ est quasiment linéaire pour les pointes 1 et 2 et est quadratique pour la pointe 3. Le coefficient en température moyen de la pointe varie de 1,7 à 2,5 10⁻³ K⁻¹ selon les pointes, ce qui correspond aux valeurs de la littérature répertoriées dans le Tableau 2.8.

La différence de comportement observée entre les pointes 1-2 et 3 peut être vraisemblablement attribuée à une variation de la concentration de dopants dans la zone faiblement dopée [166][174]. Les pointes 1 et 2 ont probablement une concentration de dopants plus élevée que la pointe 3, rendant leur résistance électrique plus faible et variant de manière plus linéaire avec la température [166].

Dans le four la résistance électrique mesurée (R_{el_p}) correspond à la somme de la résistance électrique des bras du levier fortement dopés (R_{el_j}) et de la résistance électrique de l'élément résistif faiblement dopé $(R_{el_h}) : R_{el_p} = R_{el_j} + R_{el_h}$. Ces trois résistances varient avec la température, mais la résistance la plus faible R_{el_j} varie quasi linéairement avec la température [168]. On exprime alors

$$R_{el_j} = R_{el0_j} (1 + \alpha_j \theta) \tag{2.51}$$

avec $R_{el0_j} = 210 \ \Omega$ la résistance électrique des jambes fortement dopées évaluée à la température ambiante $T_a = 20 \ ^{\circ}$ C (voir partie 2.3.3.2), $\alpha_j = 2,6 \ 10^{-3} \ K^{-1}$ [168] le coefficient en température et $\theta = T \cdot T_a$ la variation de température par rapport à T_a . On peut alors dissocier la résistance électrique de la zone fortement dopée de celle de la zone faiblement dopée et les tracer en fonction de la température (voir la Figure 2.40). L'incertitude sur la valeur de R_{el_h} est évaluée à 20 % provenant essentiellement de l'incertitude existante sur R_{el_h} .



Figure 2.40 : Variation de Rel_p, Rel_h et Rel_j en fonction de la température pour les trois pointes en Si dopé étudiées.

102 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés





Figure 2.41 : (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_{el_p} = f(P_p)$ dans l'air et dans le vide pour une pointe SThM en silicium dopé.

Les courbes caractéristiques $V_p = f(I_p)$ et $R_{el_p} = f(P_p)$ sont tracées sur la Figure 2.41. Les incertitudes sur I_p et V_p , correspondantes à celles des instruments de mesure, sont égales à 0,012 % et 0,007 % respectivement. Il en résulte une incertitude de 0,02 % sur R_{el_p} et P_p (non visible sur la Figure 2.41). Pour cette pointe en silicium dopé, les courbes caractéristiques $V_p = f(I_p)$ et $R_{el_p} = f(P_p)$ sont différentes de celles des pointes métalliques décrites en section 2.3.1.6 et 2.3.2.4. On retrouve, sur les courbes de la Figure 2.41, les deux comportements opposés. D'abord, on observe une première tendance où la résistance électrique augmente avec l'augmentation de la puissance Joule, puis une fois la puissance seuil dépassée (correspondant à la température seuil), la résistance électrique diminue alors que la puissance Joule augmente. Dans le vide, la pointe n'étant pas refroidie par l'air, la résistance électrique maximale est atteinte pour une puissance Joule (seuil) plus faible que celle dans l'air ambiant.



Figure 2.42 : Courbes caractéristiques sous air ambiant (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_{el_p} = f(P_p)$ pour six pointes SThM en silicium dopé. Les cinq premières pointes proviennent d'une même boîte, la pointe n°6 provient d'un autre lot. Les pointes n°1, 2 et 3 sont les mêmes pointes que celles caractérisées également dans le four (Figure 2.39). Le graphique (c) représente la résistance électrique maximale (R_{seuil}) atteinte à la puissance seuil (P_{seuil}).



Figure 2.43 : Six répétitions des courbes caractéristiques (a) $V_p = f(I_p)$ et (b) $R_p = f(P_p)$ pour une même pointe SThM en silicium dopé sous air ambiant.

Dans le but d'évaluer la dispersion des caractéristiques d'une pointe à une autre, on réalise les courbes caractéristiques sur six pointes différentes mais ayant les mêmes dimensions (5 provenant d'une même boîte), qu'on représente Figure 2.42. On observe une importante dispersion d'une pointe à l'autre. Les formes des courbes sont similaires mais la puissance seuil peut varier d'un facteur 6. À partir du graphique (c), qui représente la résistance électrique seuil (R_{seuil}) en fonction de la puissance seuil (P_{seuil}), on remarque bien que plus la puissance seuil est faible, plus la résistance électrique maximale est élevée, ce qui correspond à un dopage plus faible. En effet, plus la concentration de dopants *n* est faible, plus la résistance électrique est élevée et donc plus vite la puissance Joule seuil est atteinte. Ces mesures confirment la dispersion de la concentration de dopants dans la partie faiblement dopée d'une pointe à une autre ; ceci a déjà été évalué dans la partie 2.3.3.1. Il faut donc, pour chaque pointe utilisée, réaliser ces courbes caractéristiques d'étalonnage.

Après avoir évalué la dispersion d'une pointe à une autre, on souhaite déterminer la dispersion pour une même pointe. La Figure 2.43 présente six répétitions dans l'air ambiant des courbes $V_p = f(I_p)$ et $R_p = f(P_p)$. Les mesures se superposent et on n'observe aucune variation entre ces six tests, les caractéristiques d'une pointe restent stables d'une mesure à une autre.



Figure 2.44 : Courbes montrant l'élévation en température moyenne de l'élément résistif peu dopé en fonction (a) du courant et (b) de la puissance pour trois pointes ($n^{\circ}1$, 2 et 3) dans l'air. La pointe 3 a également été étalonnée dans le vide primaire (courbe grise).

Dans le but de connaître la correspondance entre l'élévation en température de l'élément chauffant et la puissance Joule injectée dans la pointe on se sert des courbes d'étalonnage en température $R_p = f(T)$ (Figure 2.39) et en puissance $R_p = f(P_p)$ (Figure 2.41 et Figure 2.42) pour établir les courbes $\overline{\theta} = f(I_p)$ et $\overline{\theta} = f(P_p)$ où $\overline{\theta} = T - T_a$ correspond à l'élévation en température moyenne de la sonde par rapport à la température ambiante (T_a). Les courbes sont tracées sur la Figure 2.44 pour les trois pointes dans l'air et également dans le vide pour la pointe 3. L'incertitude sur la température moyenne $\overline{\theta}$ est évaluée à 15%, tel que l'a déterminée Nelson *et al.* [173]. Cette incertitude provient de la méthode en elle-même et de la différence du profil thermique dans le levier de la pointe entre l'échauffement global dans le four et le gradient thermique induit par effet Joule.

L'élévation en température déterminée à partir des mesures de résistances électriques est une valeur de l'élévation en température moyenne dans la sonde. La Figure 2.45 présente le profil réel de l'augmentation de la température dû à un échauffement par effet Joule le long de la sonde Si dopé. Ce profil a été obtenu par A. Alkurdi, en modélisant la pointe par élément finis, lorsque la pointe est chauffée par un courant de 1,0 mA loin de tout échantillon dans le vide. L'augmentation maximale de la pointe dans la zone faiblement dopée est de $\theta_{max-Si-} = 55$ K. L'augmentation moyenne dans la zone faiblement dopée est de $\theta_{si-} = 54$ K. On peut donc considérer pour la pointe Si dopé que la température moyenne de l'extrémité de la pointe est égale à la température maximale $\theta_{extrémité} = \theta_{max-Si-} = \overline{\theta}_{Si-}$. Dans les bras du levier (en Si fortement dopé), la température maximale est de $\theta_{max-Si+} = 52$ K et la température moyenne $\overline{\theta}_{Si+} = 30$ K. La température moyenne des bas du levier représente 55 % de la température de la zone chaude (faiblement dopé) à l'extrémité de la pointe. Cette modélisation montre que la température maximale est, comme attendu, dans la zone peu dopée à l'extrémité de la porfil de température dans les bras du levier n'est pas négligeable.

La connaissance du profil de température et des résistances électriques de chaque section de la sonde (peu dopée ou fortement dopée) permet d'établir le facteur qui établit la correspondance entre la température moyenne de la sonde (mesurée expérimentalement) et la température maximale considérée à l'extrémité de la pointe :

$$\theta_{extrémité} = F_{adj}.\overline{\theta}$$

avec F_{adj} qui varie de 1,08 à 1,23 selon les pointes utilisées et leur dopage dans la zone peu dopée. Ce facteur pourra être pris en compte afin d'estimer à partir des mesures expérimentales de $\overline{\theta}$ la température de l'extrémité de la sonde $\theta_{extrémité}$.



Figure 2.45 : Profil réel de l'augmentation de la température liée à un échauffement par effet Joule dans une pointe Si dopé.

La modélisation de la pointe permet également de comparer l'augmentation de la température, en prenant en compte ou non la puissance électrique dissipée dans les bras du levier. Sur la Figure 2.45, la courbe noire correspond au cas où la dissipation dans le levier est prise en compte. La courbe jaune représente le cas inverse. L'écart maximale observé est de 2 K.

2.3.3.5 Conductance thermique de la pointe



Figure 2.46 : Pointe Si dopé et zones résistives considérées.

De la même manière que pour les pointes précédentes, il est important de préciser le système considéré pour lequel est déterminée la conductance thermique. On peut distinguer trois zones sur la pointe Si dopé schématisées sur la Figure 2.46 :

- <u>La zone 1</u> correspond à la zone peu dopée, qui chauffe le plus lorsque la pointe est alimentée.

- <u>La zone 2</u> équivaut à la partie des bras du levier qui n'est pas sur le support de pointe. Lorsque la pointe est alimentée par un courant, cet élément résistif s'échauffe également par effet Joule.

- <u>La zone 3</u> se rapporte à la partie des bras du levier en contact avec le support de pointe. Cette zone est considérée comme un puit thermique de température constante et égale à celle de l'ambiante. La puissance Joule est immédiatement dissipée dans le support et n'entraine pas d'augmentation de la température. D'après les dimensions de la pointe, la résistance électrique de cette zone (~ 40 Ω) représente 20 % de la résistance électrique des bras du levier et entre 2 % et 8 % de la résistance électrique totale à la température ambiante. Lorsque les zones 1 et 2 sont chauffées, ce pourcentage est encore plus faible.

		Air ambiant	Vide primaire (~ 1.8 10 ⁻¹ mbar)
	G	$G_{air}=21,7\pm3,3$	$G_{vide} = 13,7 \pm 2,1$
Conductance merninque (10 [°] w.K [°])	Ē	$\bar{G}_{air}=31,5\pm4,7$	$\bar{G}_{vide} = 19,9 \pm 3,0$
Pósistanos thermique (105 K W-1)	R	$R_{air} = 0,460 \pm 0,069$	$R_{vide} = 0,730 \pm 0,109$
Resistance merinique (10° K.w ⁻)	R	$\bar{R}_{air} = 0.318 \pm 0.048$	$\bar{R}_{vide} = 0,502 \pm 0,075$

Tableau 2.9 : Conductance thermique et résistance thermique pour une pointe SThM en silicium dopé dans l'air ambiant et dans le vide primaire.



Figure 2.47 : Évaluation de la conductance thermique de l'élément résistif pour trois pointes SThM en silicium dopé dans l'air (courbes bleue, rouge et jaune) et dans le vide primaire (courbe grise).

La conductance thermique (*G*) est définie pour les éléments qui chauffent par effet Joule (zone 1 et 2). En pratique pour le calcul, on considérera la puissance totale dissipée dans la pointe (zones 1, 2 et 3), en sachant qu'on fait une erreur maximale de 8 %. La conductance thermique de la pointe Si dopé peut être définie à partir de la température maximale de la sonde $\overline{\theta}_{Si-} \approx \theta_{max-Si-}$:

$$G = \frac{P_p}{\overline{\Theta}_{Si-}} = \frac{R_p \cdot I_p^2}{\overline{\Theta}_{Si-}}$$
(2.52)

ou bien à partir de l'élévation de température moyenne de la sonde $\overline{\theta}$:

$$\bar{G} = \frac{P_p}{\bar{\Theta}} = \frac{R_p \cdot I_p^2}{\bar{\Theta}}$$
(2.53)

 P_p étant la puissance injectée dans la pointe. Sur la Figure 2.47, on observe selon les pointes une conductance thermique variant de 30 à 120 µW.K⁻¹ dans l'air ambiant et une conductance thermique de 20 µW.K⁻¹ dans le vide. L'incertitude de *G*, calculée par l'équation (2.27), correspond à 15 % environ en prenant en compte les incertitudes de R_p , I_p et $\overline{\theta}$ égales à 0,02 %, 0,012 % et 15 % respectivement.

Ces résultats ont un facteur 3 de différence avec certaines valeurs de la littérature qui sont plutôt égales à $G_{vide} \sim 4 - 5 \,\mu$ W.K⁻¹ dans le vide et $G_{air} \sim 8 - 10 \,\mu$ W.K⁻¹ dans l'air ambiant [41][45][51][172]. Mais les dimensions des pointes sont différentes, les bras du levier sont moins longs ($L_j = 1 \,\mu$ m) et la zone faiblement dopée n'a pas exactement la même forme et la même taille. Au final les pointes étudiées dans la littérature ont un élément bien plus résistif ce qui peut expliquer la différence de conductance thermique observée. Par contre le rapport $\frac{G_{vide}}{G_{air}} \sim 0,6$ est quasiment similaire entre nos mesures et les valeurs de la littérature. Comme précédemment, à partir du transfert thermique conducto-convectif entre l'élément résistif à l'extrémité de la pointe en silicium dopé et l'air ambiant, $G_{cc} = G_{air} - G_{vide} =$ 8 μ W.K⁻¹, on peut déterminer le coefficient de pertes thermiques dans l'air (h_{air}) :

$$h_{air} = \frac{G_{cc}}{2.S} = \frac{G_{cc}}{2.L_h \cdot l_h}$$
(2.54)

 L_h et l_h étant respectivement la longueur et la largeur de l'élément résistif. La Figure 2.48 (b) présente les valeurs évaluées pour *h* selon les dimensions de l_h et L_h considérées. En effet la zone dopée est d'environ 8 x 12 µm² mais la zone réellement chauffée est plus étendue [45][177]. D'après les
dimensions de la pointe elle peut atteindre environ 20 µm de largeur et 30 µm de longueur (Figure 2.48 (a)). Pour les dimensions maximales considérées (20 x 30 µm²), on trouve une valeur de $h_{air} \sim 6700$ W.m⁻².K⁻¹, qui est proche de ce qui a déjà été évalué dans la littérature. Kim *et al.* [51] déterminent une valeur de $h_j \sim 2000$ W.m⁻².K⁻¹ pour les jambes du levier et $h_h \sim 7000$ W.m⁻².K⁻¹ pour la partie la plus chauffée. Park *et al.* [52] estiment $h_j \sim 800$ W.m⁻².K⁻¹ pour les jambes du levier et $h_h \sim 1000$ - 3000 W.m⁻².K⁻¹ pour la partie chauffée. Dans ces études, les pointes n'ont pas exactement les mêmes géométries et dimensions que celles des pointes utilisées dans ce travail, ce qui peut expliquer également les différences observées.



Figure 2.48 : (b) Valeurs de h_{air} calculées selon les dimensions de la zone chauffée évaluées à partir de l'image optique de l'extrémité de la pointe (a).

2.3.3.6 Effet du laser sur la mesure électrique

Lors de l'utilisation de cette pointe pour des mesures SThM, un laser est réfléchi sur le levier pour pouvoir contrôler le signal de déflexion et maîtriser la force de contact entre la pointe et l'échantillon étudié. On observe une baisse de la résistance électrique lorsque le laser se réfléchit sur le levier (Figure 2.49 (a)). Cette diminution est dépendante de la position du laser sur le levier : moins la zone est dopée plus la résistance électrique diminue (Figure 2.49 (b)). Cette observation correspond à un phénomène photoélectrique, sous l'effet du faisceau laser, des électrons sont promus dans la bande de conduction permettant à plus de courant de circuler ; ce qui diminue la résistance électrique. Cet effet est d'autant plus marqué que le dopage est faible. Au maximum, le laser entraine une baisse de résistance électrique d'environ 15 % lorsqu'il est réfléchi à l'extrémité de la pointe. On pourrait envisager de réfléchir le laser sur une partie plus dopée pour minimiser l'effet sur la résistance électrique, mais on perdrait alors sur la précision du contrôle de la déflexion et de la force appliquée à l'extrémité de la pointe.



Figure 2.49 : Influence du laser sur la résistance électrique. (a) Diminution maximale de la résistance électrique sur l'ensemble de la gamme de la puissance Joule injectée, c'est-à-dire lorsque le laser se réfléchit sur la zone peu dopée. (b) Diminution de la résistance électrique selon la position du laser sur le levier. Les deux courbes sur la figure (b) représentent les valeurs mesurées sur la jambe droite (courbe orange et photos) et sur la jambe gauche (courbe rouge).

La Figure 2.50 présente la variation de résistance électrique mesurée au cours d'une réalisation d'expériences sur une journée. Des courbes $R_{el_p} = f(P_p)$ de vérification hors contact dans l'air ambiant avec le laser réfléchi sur la zone peu dopée ont été réalisées (sur des polymères) (Tests 1, 2, 3 et 4). Chaque test est la répétition de cinq ou six courbes. On observe alors une reproductibilité parfaite au sein d'un même test et une variation de 7 % au maximum entre les différents tests qui peut être attribuée à un léger décalage du laser au cours du temps. La position du pic (*Pseuil*) reste similaire sur tous les tests.

Lors de l'étalonnage de la pointe, on veillera donc à évaluer la diminution de la résistance électrique engendrée par le laser mais on pourra considérer cet écart constant au cours des expériences si on ne modifie pas (manuellement ou accidentellement) la position du laser sur la pointe. Une autre solution est d'éteindre le laser si les expériences le permettent.



Figure 2.50 : Courbes caractéristiques $R_{el,p}=f(P_p)$ pour une même pointe sous air ambiant. Pour chaque test, les courbes sont répétées 5 ou 6 fois. Entre chaque test, des mesures sur d'autres matériaux ont été réalisées. La dispersion observée (de 7 % au maximum) entre les tests est attribuée à un léger déplacement du laser pendant les mesures.

2.3.3.7 Temps de réponse thermique de la pointe



Figure 2.51 : Mesures expérimentales de la tension à l'harmonique 3ω en fonction de la fréquence pour une pointe SThM en silicium dopé.

Suivant la même méthode décrite pour la pointe palladium dans la section 2.3.2.7 on relève, pour différentes fréquences, le signal électrique à l'harmonique 3ω qui est représentatif du signal thermique à 2ω (Figure 2.51). Des mesures expérimentales et de l'ajustement calculé, on identifie deux fréquences de coupure, $f_{c1} = 70$ Hz et $f_{c2} = 3800$ Hz, auxquelles correspondent deux temps de réponse $\tau_{c1} = 14$ ms et $\tau_{c2} = 0,26$ ms respectivement. L'étude détaillée en fréquence d'une pointe en silicium dopé a déjà été rapportée par Park *et al.* [52], qui mesurent une première fréquence de coupure à $f_{c1} \sim 400$ Hz ($\tau_{c1} \sim 2,5$ ms) et une seconde à $f_{c2} \sim 3570$ Hz ($\tau_{c2} \sim 0,28$ ms). Le temps caractéristique τ_{c1} , qu'ils appellent « temps de réponse lent » correspond au temps nécessaire pour la pointe à atteindre

l'équilibre thermique. Le second temps caractéristique τ_{c2} , appelé « temps de réponse rapide » correspond au temps de réponse de la pointe suite à un changement brutal de la puissance Joule. Les valeurs expérimentales des fréquences de coupure et des temps de réponse caractéristiques que nous avons déterminées sont du même ordre de grandeur que celles de Park *et al.* [52]. Là encore, les variations observées peuvent s'expliquer par les différences de géométrie et de dimensions entre les pointes.

2.3.3.8 Constante de raideur

Similairement à la méthode décrite et utilisée en partie 2.3.2.8, on détermine la constante de raideur du levier en utilisant des leviers de référence de chez Veeco lorsque la pointe n'est pas chauffée. On trouve alors une constante de raideur égale à $k_r = 0,312 \text{ N.m}^{-1}$. Cette valeur est dans l'intervalle donné par le fournisseur, c'est-à-dire 0,1-0,5 N.m⁻¹ pour les leviers longs de 300 µm.

2.3.3.9 Schéma équivalent en résistances thermiques



Figure 2.52 : Température maximale et température de l'apex d'une sonde Si dopé.

Dans la sonde Si dopé, l'élément résistif qui s'échauffe le plus par effet Joule est la zone peu dopée située à l'extrémité de la sonde. Au niveau de cette zone, une pointe pyramidale est gravée. Le contact entre un échantillon et la sonde se fait au niveau de l'extrémité de cette pointe. Contrairement aux deux autres sondes SThM étudiée, pour la sonde Si dopé, l'élément le plus chaud n'est pas le point de contact. La Figure 2.53 (a), qui schématise le système sonde Si dopé – échantillon, permet de distinguer la température maximale (T_{max}) et la température à l'extrémité de la pointe pyramidale (T_{apex}). Cette différence de température induit une résistance thermique dans la pyramide (R_{∇}). Les simulations de la sonde hors contact dans le vide par éléments finis, réalisées par A. Alkurdi, montrent que l'écart entre T_{max} et T_{apex} est de 6 mK quand $T_{max} = 355,149$ K (Figure 2.52). On considère que $T_{max} \sim T_{apex}$ lorsque la sonde est hors contact. Lorsque la sonde est en contact avec un échantillon, l'écart augmente mais reste cependant faible.

Quand on considère le système sonde-échantillon, on distingue trois flux (Figure 2.53) :

- le flux thermique dans la sonde (pointe + levier)
- le flux thermique correspondant aux pertes thermiques par transfert conducto-convectif dans le gaz environnant,
- le transfert thermique de la pointe vers l'échantillon (en passant par la pyramide).

La puissance Joule engendrée dans la zone peu dopée (pointe) induit une résistance thermique dans la pointe et dans le levier (R'_{pointe} et R'_{levier}). En parallèle, le transfert thermique vers l'échantillon se fait via R'_{∇} et R'_{p-e} . Si les expériences sont réalisées sous air ambiant, il faut également considérer les pertes thermiques dans le gaz environnant R'_{cc} . Le schéma de la Figure 2.53 (b) représente le réseau

équivalent en résistances. Le modèle considéré, présenté sur la Figure 2.53 (c), est légèrement différent du schéma réel car on fait l'hypothèse que la puissance Joule est injectée de manière identique dans les trois branches en parallèle : $(R_{pointe} + R_{levier}), (R_{\nabla} + R_{p-e})$ et R_{cc} .



Figure 2.53 : (a) Schéma et schémas équivalents en résistances thermiques (b) réel et (c) considéré comme modèle.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, après la présentation et la définition du montage électrique utilisé pour les mesures SThM, les méthodologies d'étalonnage de trois types de pointes SThM thermorésistives sont détaillées. Ces méthodologies ont été utilisées afin de déterminer le plus précisément possible les caractéristiques de l'élément résistif de chaque type de pointe. Le Tableau 2.10 synthétise les valeurs caractéristiques des trois pointes thermorésistives étudiées dans cette thèse.

La micropointe Wollaston, fabriquée de manière individuelle et manuelle, est la pointe SThM avec les géométries et les dimensions les plus grandes et les plus variables d'une pointe à une autre. L'élément résistif est un filament de platine rhodié plié en forme de V d'un diamètre de 5 μ m et d'une longueur de 200 μ m environ. Pour la pointe utilisée, la résistance électrique de cet élément à température ambiante a été évaluée par les deux méthodes les plus précises (méthode 3 ω et étalonnage en température) à 2,51 ± 16 % Ω . L'équivalence résistance électrique-température moyenne de l'élément résistif est établie avec une incertitude similaire de 16 %. Enfin la conductance thermique de l'élément résistif (filament de platine rhodié) est déterminée dans l'air ambiant et dans le vide primaire, et est de l'ordre de quelques dizaines de μ W.K⁻¹, avec une incertitude de 32 % dans le pire des cas. Cette pointe relativement massive et robuste n'est pas influencée par le laser qui est réfléchi par un miroir loin de l'élément thermosensible.

Le second type de pointe SThM étudié est la nanopointe KNT produite de manière industrielle et par lot assurant une meilleure reproductibilité des dimensions globales des pointes. Le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe est de l'ordre de 50 nm avec une variabilité de plusieurs dizaines de nanomètres. L'élément résistif à l'extrémité de cette pointe est un film mince de palladium dont la température est limitée à 150 °C en raison de contraintes électriques. Les matériaux et les dimensions des autres éléments du levier de la pointe assurent une dissipation thermique immédiate dans le levier ce qui permet d'assurer un échauffement localisé dans le film de palladium par effet Joule (à l'application d'un courant électrique). Les caractéristiques géométriques et donc thermiques de ce film de palladium peuvent varier d'une pointe à une autre. La valeur moyenne et la dispersion de la résistance électrique du palladium ont été évaluée sur un lot de cinq pointes et ont été mesurées égales à $83 \pm 10 \% \Omega$. Une variation plus élevée de la résistance électrique du palladium due aux traitements thermiques réalisés sur une même pointe

lors d'étalonnages successifs dans un four a cependant été observée indiquant une dispersion de la valeur moyenne de la résistance électrique du palladium plutôt de 20 %. La conductance thermique associée au film de palladium est de l'ordre de 1 μ W.K⁻¹ avec une incertitude de 30 %.

La troisième sonde SThM étudiée est une pointe en silicium dopé produite également de manière industrielle et par lot. Le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe est de l'ordre de 10 - 20 nm. La région résistive à l'extrémité du levier est réalisée par une diminution du dopage par rapport aux bras du levier permettant un échauffement par effet Joule de la pointe qui peut atteindre des températures de 1000 °C environ. Bien que les dimensions soient similaires d'une pointe à une autre, les concentrations de dopage sont variables et induisent d'importantes variations de la résistance électrique entre les pointes (plus de 200 %). La géométrie de la sonde, le dopage de la zone à l'extrémité de la sonde mais également le courant d'alimentation induisent des variations sur la taille de la zone chauffée par effet Joule. L'échauffement le plus important est localisé à l'extrémité de la sonde mais on ne peut négliger l'échauffement dans les bras du levier. La conductance thermique associée est dans la gamme [20 - 120]µW.K⁻¹ selon la pointe étudiée avec une incertitude de 15 % environ.

Les résultats de ce chapitre (Tableau 2.10) permettent de choisir la pointe SThM et le point de fonctionnement adaptés à des mesures (matériaux, température, ...) et des conditions environnementales de travail particulières. Après avoir analysés les trois pointes de l'étude hors contact et loin de tout échantillon, nous les avons utilisés pour caractériser le système pointe-échantillon et préciser les paramètres influents la mesure pour chacun des trois types de pointe. Les résultats de ces travaux sont donnés dans le chapitre suivant.

	Micro pointe Wollaston	Nano pointe KNT	Nano pointe Si dopé	
Elément résistif	Alliage métallique de platine rhodié	Film métallique de palladium	Silicium dopé	
Fabrication	Manuelle et individuelle	Industrielle et par lot	Industrielle et par lot	
Gamme de température	Plusieurs centaines de °C	<150 °C	Jusqu'à ~ 1000°C	
Rayon de courbure de l'extrémité de la pointe	~ 15-20 µm	~ 50 nm	~ 10-20 nm	
Résistance électrique de l'élément résistif à <i>T</i> _a	$R_{el0_Pt} = 2,51 \pm 16 \% \Omega$	$R_{el0_Pd} = 83 \pm 10 \% \Omega$	$R_{el0_p} = qq \text{ centaines } \pm 15 \%$ Ω	
Conductance thermique de l'élément résistif	$\frac{Air}{G_{air}} : \frac{G_{air}}{G_{air}} = 44 \pm 32 \% \mu W.K^{-1} Vide : G_{vide} = 36 \pm 32 \% \mu W.K^{-1}$	$\frac{\text{Air}}{G_{air}} : \frac{G_{air}}{G_{air}} = 1,21 \pm 30 \% \ \mu\text{W.K}^{-1} \frac{\text{Vide}}{G_{vide}} : G_{vide} = 0,91 \pm 30 \% \ \mu\text{W.K}^{-1}$	$\frac{\text{Air}}{G_{air}} = [30 - 120] \pm 15 \%$ $\mu \text{W.K}^{-1}$ $\frac{\text{Vide}}{G_{vide}} = 20 \pm 15 \% \ \mu \text{W.K}^{-1}$	
Laser	Pas d'effet détectable	Effet photothermique $(= augmentation de R_{el})$	Effet photoélectrique $(= \text{diminution de } R_{el})$	
Coefficient de pertes thermiques dans l'air (<i>h</i>)	~ 3500 W.m ⁻² .K ⁻¹	~ 3500-9000 W.m ⁻² .K ⁻¹	~ 6700 W.m ⁻² .K ⁻¹	
Temps de réponse thermique τ	$\tau \sim 5,2 \text{ ms}$	$ \begin{aligned} \tau_{NiCr} &\sim 7 \ ms \\ \tau_{Pd} &\sim 0,2 \ ms \end{aligned} $	$\begin{array}{l} \tau_1 \sim 14 \mbox{ ms} \\ \tau_2 \sim 0.26 \mbox{ ms} \end{array}$	

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Constante de raideur du levier	$k_r = 7.0 \pm 1.0 \text{ N.m}^{-1}$	$k_r = 0,072 \text{ N.m}^{-1}$	$k_r = 0,312$ N.m ⁻¹
Remarques		- Électromigration - Effet bilame	- Différence entre l'échauffement localisé à l'extrémité de la pointe dans la zone faiblement dopée pour $T < T_{seuil}$ et l'échauffement généralisé à l'ensemble de la pointe pour $T > T_{seuil}$

Tableau 2.10 : Tableau synthétisant les valeurs caractéristiques des trois pointes thermorésistives étudiées.

Chapitre III. ÉTALONNAGE DE LA TECHNIQUE ET ANALYSE DE LA MESURE SUR DES MATÉRIAUX HOMOGÈNES MASSIFS OU STRUCTURÉS EN SURFACE

3.1 Introduction

Le transfert thermique entre la pointe SThM et l'échantillon est un système complexe mettant en jeu principalement trois mécanismes de transfert thermique majeurs : le transfert par le gaz environnant, le transfert par le ménisque d'eau et le transfert par le contact solide-solide. Pour caractériser ces transferts thermiques une analyse de la technique a été menée sur des matériaux homogènes plans de différente conductivité thermique avec les trois pointes SThM (Wollaston, KNT et Si dopé). Afin de pouvoir quantifier et comparer les résultats obtenus avec les différentes pointes sur l'ensemble des matériaux, un protocole expérimental a été développé afin de s'assurer de la fiabilité et de la répétabilité des mesures. L'application de ce protocole permet d'évaluer la conductance thermique liée au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon. Cette conductance thermique dépend des dimensions de la pointe SThM mais également de la conductivité thermique de l'échantillon et de l'environnement. Pour chaque pointe SThM et pour chaque environnement une courbe d'étalonnage en conductivité thermique est établie permettant ensuite une évaluation de la conductivité thermique d'un échantillon inconnu. La forme de la courbe d'étalonnage met en évidence que la conductance thermique du contact est fortement dépendante de l'état de surface du matériau étudié. Afin de quantifier cette interaction, des échantillons homogènes de silicium avec une surface rugueuse sont analysés. L'influence de la rugosité de surface sur la conductance thermique du contact dépend de la pointe SThM mais, dans la majorité des cas, elle entraîne une baisse significative de la conductance thermique du contact. En parallèle, l'étude mécanique du contact pointe-échantillon permet d'évaluer le rayon de contact mécanique entre les deux matériaux solides. Il apparait que ce rayon de contact est très faible atteignant des valeurs de l'ordre de 10-20 nm pour la micropointe Wollaston et de quelques nanomètres pour les nanopointes.

Dans un premier temps, ce chapitre présente la métrologie développée et le protocole expérimental permettant de s'assurer de la fiabilité des mesures. Ensuite ce protocole est appliqué sur les échantillons massifs à surface plane de différente conductivité thermique et les conductances thermiques des différents transferts thermiques entre la pointe et l'échantillon sont analysées. Enfin, l'impact de la topographie (supposée aléatoire ou définie) est étudié sur la conductance thermique du contact pour chaque pointe SThM.

3.2 Métrologie développée

3.2.1 Choix des signaux thermiques fixes, mesurés et tracés

Il est important de correctement définir l'expérience à mener en fonction de l'étude que l'on souhaite réaliser : décider si l'on effectue des mesures ponctuelles ou bien des images, si l'on travaille sous air ambiant ou sous vide. L'expérimentateur doit également choisir le mode d'utilisation de la pointe-sonde, comme introduit dans le chapitre I. Il peut travailler avec une consigne sur l'échauffement de la pointe (en température ou en courant continu) fixe et constante, ou bien appliquer une rampe de puissance à la pointe-sonde. L'échauffement de la pointe peut également être effectué en régime modulé, mais nous ne discuterons pas ce mode d'utilisation de la pointe car nous ne l'avons pas utilisé dans ces travaux.

3.2.1.1 Consigne sur l'échauffement de la pointe constant

- Température de pointe constante

Dans le mode « Température de pointe constante », la résistance électrique de la pointe R_{el_p} (c'est-àdire sa température moyenne) est maintenue constante hors contact et en contact. Durant une campagne de mesure, le courant électrique I_p est ajusté afin de maintenir la résistance électrique de la pointe constante. En pratique, le pont de Wheatstone peut comporter une boucle d'asservissement qui ajuste le courant électrique injecté dans le pont de telle sorte qu'il reste équilibré en permanence. Cet ajustement peut également se faire manuellement mais dans ce cas, il n'est pas possible de faire de l'imagerie.

Dans cette configuration, la grandeur exploitée est généralement la variation relative de la puissance électrique $\Delta P_p/P_{p_contact}$ dans la pointe SThM :

$$\frac{\Delta P_p}{P_{p_contact}} = \frac{(P_{p_contact} - P_{p_Hors\ contact})}{P_{p_contact}} = \frac{((I_p + \Delta I_p)^2 - {I_p}^2)}{(I_p + \Delta I_p)^2}$$
(3.1)

afin de pouvoir appliquer le modèle de la mesure proposé par Lefèvre *et al.* pour des mesures effectuées dans le vide ou celui de Assy *et al.* pour des mesures effectuées dans l'air

ou

$$\frac{\Delta P_p}{\Delta P_{p_Si}} \tag{3.2}$$

 $\Delta P_{p Si}$ étant la variation de puissance pour un contact avec un échantillon de silicium.

- Courant électrique constant

Dans ce mode, le courant électrique (I_p) alimentant la pointe est constant et la résistance électrique de la pointe (et donc sa température) varie entre la situation hors contact et en contact. Expérimentalement, on mesure la variation de la tension électrique de déséquilibre du pont de Wheatstone $\Delta V = V_B - V_A$ à partir de laquelle la variation de la résistance électrique de la pointe ($\Delta R_p = \frac{\Delta V}{I_p}$) ainsi que celle de la puissance électrique dans la pointe ($\Delta P_p = \Delta V. I_p$) peuvent être déterminées. Grâce à un étalonnage de la pointe en température telle que celle décrite dans le chapitre précédent, on peut en déduire la variation en température moyenne de l'élément chauffant :

$$\Delta \overline{\Theta} = \frac{\Delta R_{el_p}}{\alpha . R_{el_r}} \tag{3.3}$$

où R_{el_r} est la résistance électrique de l'élément résistif chauffant par effet Joule de la pointe (R_{el_Pt} pour la pointe Wollaston, R_{el_Pd} pour la pointe KNT et R_{el_P} pour la pointe Si dopé, comme décrit dans le chapitre précédent pour chaque pointe) et R_{el_P} est la résistance totale mesurée.

L'analyse de la conductivité thermique des matériaux peut être menée dans ces deux modes dans lesquels il est également possible d'obtenir la variation de la conductance thermique (G) du système pointe-échantillon définie par :

$$\bar{G} = \frac{P_{p_r}}{\bar{\Theta}} \tag{3.4}$$

 P_{p_r} étant la puissance électrique de l'élément résistif et $\overline{\theta}$ la variation de la température moyenne de l'élément résistif telles que décrites dans le chapitre précédent.

L'étude à courant électrique constant est quoi qu'il en soit plus simple à mettre en œuvre et plus rapide parce qu'il est plus simple de mesurer ΔV que de modifier la courant pour garder la résistance électrique de la pointe constante, c'est-à-dire pour avoir $\Delta V = 0$. De plus, selon les pointes SThM et les appareils électroniques utilisés, la précision sur la mesure de la tension (amplifiée si besoin) est bien souvent meilleure que la précision et la sensibilité de la source en courant. Aussi, dans la suite de ces travaux, nous avons choisi de travailler à courant constant. Le protocole expérimental décrit dans la suite de cette section est toutefois applicable aux deux modes.

La Figure 3.1 présente l'évolution de trois de ces signaux (ΔR_{el_p} , $\Delta \overline{\theta}$ et \overline{G}) pour les trois pointes SThM étudiées, utilisées dans l'air ambiant, lors d'une approche de la pointe sur un échantillon de silicium (Si). On distingue clairement la variation de signal entre la situation hors contact et celle en contact sur le Si. L'élément résistif des trois pointes SThM est chauffé d'environ $\overline{\theta} \sim 70$ K lorsque les pointes sont hors contact loin de l'échantillon.



Figure 3.1 : Variation de ΔR_{el_p} , $\Delta \bar{\theta}$ et \bar{G} pour la pointe (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé entre une situation hors contact loin de l'échantillon et au contact d'un échantillon de silicium sous air ambiant.

117 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

Les variations de la résistance électrique (ΔR_{el_p}) , présentées sur les figures (a), entre les situation hors contact et en contact sont très différentes d'une pointe à une autre : $\Delta R_{el_p} = -0.02 \pm 0.0004 \Omega$, $\Delta R_{el_p} = -0.7 \pm 0.013 \Omega$ et $\Delta R_{el_p} = -5.5 \pm 0.012 \Omega$ pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé respectivement. La dispersion de ΔR_{el_p} donnée correspond à la somme des écarts types mesurés lorsque le signal est constant hors contact et en contact. Cette dispersion est essentiellement due au bruit des appareils de mesures. La dispersion de ΔR_{el_p} est de l'ordre de 2 % pour les pointes Wollaston et KNT et de 0.2 % pour la pointe Si dopé.

L'évaluation de $\Delta \overline{\theta}$ à partir de l'équation (3.3), présentée sur les figures (b), montre que la variation de la température moyenne de l'élément résistif (entre hors contact et contact) est de l'ordre de $\Delta \overline{\theta} = -4,5 \pm 0,1$ K pour la pointe Wollaston, $\Delta \overline{\theta} = -5,5 \pm 0,1$ K pour la pointe KNT et $\Delta \overline{\theta} = -1,3 \pm 0,003$ K pour la pointe Si dopé. La dispersion indiquée ici est corrélée à ΔR_{el_p} , mais une incertitude bien plus importante liée à la détermination de α et R_{el_r} existe (détaillée dans le chapitre II).

Enfin la conductance thermique du système pointe-échantillon (\bar{G}) calculée par l'équation (3.4) est tracée pour chaque pointe. Hors contact, on retrouve les valeurs de \bar{G} évaluées dans le chapitre précédent, puis lorsque la pointe est au contact du silicium, la conductance thermique du système augmente. Cette augmentation ($\Delta \bar{G}$) est de l'ordre de quelques μ W.K⁻¹ pour la pointe Wollaston et de l'ordre de 0,2 μ W.K⁻¹ pour les deux nanopointes dans l'exemple considéré (mesures sur un échantillon de silicium dans l'air ambiant). La suite de ce chapitre est dédié, entre autres, à l'étude de $\Delta \bar{G}$ en fonction des paramètres du système pointe-échantillon. On a fait le choix, dans la suite de l'étude, de présenter $\Delta \bar{G}$ (éventuellement $\Delta \bar{\theta}$) pour avoir des grandeurs quantitatives comparables d'une pointe à une autre (contrairement à ΔR_{el_p}).



$\frac{\Delta\overline{\theta}}{\Delta P_p} \left(.10^3 \text{ K.W}^{-1}\right)$	Air ambiant	Silice	Silicium		
Mesure 1	149,4053	130,5549	128,2340		
Mesure 2	149,0528	129,5737	126,7545		
Mesure 3	149,9138	129,2003	125,6291		
Mesure 4	149,7672				
Mesure 5	149,9221				
Moyenne \pm étendue	$149,\!6122\pm0,\!4347$	$129,\!7763 \pm 0,\!6773$	126,8725 ± 1,3025		

Figure 3.2 : (a) Répétitions de mesures $\bar{\theta} = f(P_p)$ réalisées avec une pointe KNT dans l'air ambiant hors contact et en contact avec un substrat massif de silicium et de silice. (b) Points de mesure pour une puissance donnée. La dispersion de $\bar{\theta}$ varie alors entre 5-10 %. (c) Les pentes $\frac{\Delta \bar{\theta}}{\Delta P_p}$ de chaque courbe sont répertoriés. On note une dispersion de la pente inférieure à 1%.

3.2.1.1 Rampe en puissance

Plutôt que d'appliquer une consigne constante, on applique une rampe en puissance, ce qui permet de tracer la résistance électrique ou la température de la pointe en fonction de la puissance $\overline{\theta} = f(P_p)$. La pente de cette droite $(\frac{\Delta \overline{\theta}}{\Delta P_p})$ est caractéristique du milieu (air, vide, matériau) et donne la résistance thermique du système pointe-échantillon en interaction avec son environnement.

Cette méthode est plus précise que le travail à une puissance fixe car elle permet de s'affranchir de la variation induite par une éventuelle dérive thermique du système. Sur la Figure 3.2 (a) on peut voir par exemple la répétition de mesures $\overline{\theta} = f(P_p)$ réalisées dans l'air ambiant, hors contact, en contact sur des échantillons massifs de silice et de silicium. On observe un léger décalage des mesures en $\delta\overline{\theta}$ qui est caractéristique d'une dérive thermique. Cette variation entraine lors d'une mesure à une puissance fixe une dispersion de 5-10 % de la valeur moyenne $\overline{\theta}$ (Figure 3.2 (b)). Par contre les pentes $\frac{\Delta\overline{\theta}}{\Delta P_p}$ sur un même matériau ou dans l'air ambiant sont quasiment constantes avec une dispersion inférieure à 1 % (Figure 3.2 (a et c)). Cette méthode est donc à privilégier lorsqu'on a besoin de précision mais elle a l'inconvénient d'être limitée à la réalisation de mesures ponctuelles hors contact ou en contact. Elle ne permet pas non plus de suivre l'évolution du signal selon la distance à l'échantillon.

3.2.2 Protocole expérimental et modèles associés

Lors des mesures SThM plusieurs effets peuvent venir perturber la mesure comme une dérive thermique globale du système (Figure 3.3), la déposition d'une contamination sur la pointe ou une modification soudaine du contact pointe-échantillon. Il est donc nécessaire, si l'on souhaite réaliser des mesures quantitatives, de mesurer ou a minima de détecter ces changements. Dans ce but, un protocole expérimental est développé, basé sur la mesure du signal moyen hors contact, du signal moyen en contact et utilise des échantillons de référence.



Figure 3.3 : Dérive thermique mesurée pour une pointe Si dopé hors contact dans l'air ambiant et dans le vide.

3.2.2.1 Étapes du protocole de mesure d'un échantillon et modèle associé

La Figure 3.4 présente les différentes étapes du protocole suivi et répété en différents points de la surface mesurée afin de pouvoir travailler sur des valeurs de mesures moyennes pour chaque échantillon utilisé (massif ou monocouche), qu'il soit échantillon de référence ou échantillon à analyser. Dans cette figure, sont également présentés les réseaux de conductances thermiques équivalentes avec G_{sonde} , G_{cc} , G_{ech} , $G_{contact}$.



Figure 3.4 : Protocole expérimental en trois étapes et conductances thermiques équivalentes (modèle analytique) : 1) la pointe est hors contact sans interaction avec l'échantillon, 2) la pointe s'approche de l'échantillon, et 3) la pointe est au contact.

<u>Première étape</u> : elle consiste à relever le signal thermique lorsque la pointe est hors contact. La distance de la pointe à la surface de l'échantillon d est alors d_{HC} et n'a pas d'interaction avec l'échantillon. La pointe est amenée à la température souhaitée $\overline{\theta}(d_{HC})$ et le pont de Wheatstone est équilibré : on peut déduire $\overline{\theta}(d_{HC})$ et $R_{el_p}(d_{HC})$ de P_{p_pHC} et V_{p_pHC} . La conductance thermique déductible de la mesure correspond au flux dissipé dans la sonde (G_{sonde}) et à celui dissipé dans le gaz environnant par transfert thermique conducto-convectif (G_{cc-HC}) :

$$P_{p_{-HC}} = (G_{pointe} + G_{cc_{-HC}}) \cdot \theta(d_{HC}) = \bar{G}_{HC} \cdot \theta(d_{HC})$$

$$(3.5)$$

<u>Deuxième étape</u> : on approche la pointe de l'échantillon. Lorsque les mesures sont faites à l'air ambiant, le transfert thermique entre la pointe et l'échantillon par conduction par l'air débute alors et on peut suivre l'évolution du signal selon la distance à la surface de l'échantillon d.

$$P_p(d) = \left(G_{pointe} + G_{cc_HC}(d) + G_{air}(d) \right) / G_{ech}(d) \overline{\theta}(d) = \overline{G}_{HC}(d) \cdot \overline{\theta}(d)$$
^(3.6)

avec $0 < d < d_{HC}$ et $G_{air}(d) = G_{contact}(d)$

Lorsque les mesures sont réalisées dans le vide, le signal reste constant pendant l'approche.

$$P_p(d)_{vide} = (G_{pointe})\overline{\theta}(d)$$
^(3.7)

avec $0 < d < d_{HC}$.

<u>Troisième étape</u> : on mesure le signal lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon (V_{p_EC}) . La conductance thermique du système correspond alors à la conductance de la sonde (G_{sonde}) , du contact $(G_{contact})$ et de l'échantillon (G_{ech}) . La conductance correspondant aux échanges conducto-convectifs dans le gaz environnant (G_{cc-EC}) est négligée lorsque la pointe est au contact de l'échantillon. En effet, étant donné les dimensions du système, les échanges convectifs sont inexistants et seuls les échanges par conduction thermique dans le gaz opèrent.

$$P_{p_EC} = \left(G_{pointe} + \frac{G_{ech}.G_{contact}}{G_{ech} + G_{contact}}\right).\overline{\Theta}_{EC} = \overline{G}_{EC}.\overline{\Theta}_{EC}$$
(3.8)

avec d = 0.



Figure 3.5 : Évolution de la conductance thermique mesurée lors d'une approche de la pointe sur un échantillon de silicium dans l'air ambiant pour une pointe en silicium dopé. (a) représente l'approche totale, c'est à dire loin de l'échantillon jusqu'au contact, (b) est centré sur les derniers nanomètres avant le contact et en contact selon la force appliquée.

Il est alors possible de construire les courbes $R_{el p}(d)$, $\bar{\theta}(d)$, et $\bar{G}(d)$ (voir Figure 3.5) et de déterminer :

$$\Delta \bar{G}_{global} = \bar{G}_{EC} - \bar{G}_{HC} \tag{3.9}$$

$$\Delta \bar{G}_{global} = (G_{sonde} + \frac{G_{ech}.G_{contact-global}}{G_{ech} + G_{contact-global}}) - (G_{sonde} + G_{cc-HC})$$
(3.10)

$$\Delta \bar{G}_{global} = \frac{G_{ech}.G_{contact-global}}{G_{ech} + G_{contact-global}} - G_{cc-HC}$$
(3.11)

En considérant un transfert diffusif dans l'échantillon, $G_{ech} = 4.k.b_{global}$ avec k étant la conductivité thermique (en W.m⁻¹.K⁻¹) de l'échantillon et b_{global} le rayon effectif de l'aire d'échange thermique entre la pointe et l'échantillon. b_{global} correspond à l'aire effective, supposée discoïdale, sur laquelle a lieu le transfert thermique à la fois par conduction via l'air et par conduction au contact (solide-solide et ménisque d'eau) tel que schématisé dans la Figure 3.6. De la même manière, la conductance thermique de contact $G_{contact global}$ correspond à celle de l'ensemble de la zone chauffée.

En supposant que $G_{contact-global}$ et b_{global} sont invariants (hypothèse), on peut exprimer $\Delta \bar{G}_{global}$ en fonction de la conductivité thermique de l'échantillon k:

$$\Delta \bar{G}_{global} = \frac{G_{contact-global}}{1 + \frac{G_{contact-global}}{4.k.b_{global}}} - G_{cc-HC} = \frac{A}{1 + \frac{B}{k}} + C$$
(3.12)

En ajustant les constantes du modèle à des points expérimentaux, on peut évaluer les paramètres du système :

$$\begin{cases}
G_{contact-global} = A \\
b_{global} = \frac{A}{B.4} \\
G_{cc-HC} = -C
\end{cases}$$
(3.13)



Figure 3.6 : (a) Schéma et (b) modèle analytique du transfert thermique entre une pointe SThM chauffée et un échantillon plan dans l'air ambiant par conduction via l'air (G_{air}), via le ménisque d'eau ($G_{ménisque}$) et via le contact solide-solide (G_{s-s}). Lors des mesures expérimentales on évalue la conductance globale (G_{global}) et celle au contact mécanique ($G_{méca}$) ainsi que les distances associées à ces transferts thermiques respectivement b_{global} et $b_{méca}$.

En pratique, une première approche se fait grâce au moteur et permet de suivre l'évolution du signal de quelques millimètres jusqu'à environ 1 µm au-dessus de l'échantillon (voir exemple de mesure en Figure 3.5). En effet le pas entre deux points de mesure est entre 0,3 et 1 µm environ et ne permet pas l'obtention d'un signal très précis juste avant le contact. On l'utilise donc pour suivre de manière rigoureuse le signal juste avant le contact, puis au contact la céramique piézoélectrique permet une précision de déplacement vertical de l'échantillon (nous appellerons par la suite cette céramique « piézo Z ») inférieur au nanomètre. Comme présenté en Figure 3.5 (b), la différence entre la conductance thermique juste avant le contact mécanique donne $\Delta \bar{G}_{méca}$. Pour être plus précis, $\Delta \bar{G}_{méca}$ traduit la conductance thermique liée au transfert thermique par le contact mécanique (solide-solide et ménisque d'eau). Ce contact mécanique se fait à l'extrémité de la pointe, il est donc plus précis de considérer l'élévation en température de l'extrémité de la pointe par rapport à l'ambiante $\theta_{extrémité}$ (et non l'élévation moyenne $\bar{\theta}$). On fait donc le choix d'exprimer :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{F_{adj}} \cdot \Delta \bar{G}_{m\acute{e}ca} \tag{3.14}$$

avec $F_{adj} = \frac{3}{2}$ pour la pointe Wollaston, $F_{adj} = 1,42$ pour la pointe KNT et $F_{adj} = 1,08 - 1,23$ pour la pointe Si dopé utilisée comme déterminé précédemment dans le chapitre II.

De manière similaire à $\Delta \bar{G}_{global}$, on a choisi d'exprimer le saut au contact mécanique $\Delta G_{méca}$ qui correspond au transfert thermique, supposé par conduction thermique diffusive, par le premier contact mécanique :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{G_{contact-m\acute{e}ca}}{1 + \frac{G_{contact-m\acute{e}ca}}{4.k.b_{m\acute{e}ca}}} - G'_{cc-HC} = \frac{A'}{1 + \frac{B'}{k}} + C'$$
(3.15)

avec

$$\begin{cases} G_{contact-meca} = A' \\ b_{meca} = \frac{A'}{B'.4} \\ G'_{cc-HC} = -C' \end{cases}$$
(3.16)

Les paramètres alors évalués, $G_{contact-méca}$ et $b_{méca}$ sont caractéristiques du transfert thermique par conduction solide-solide et par conduction par le ménisque d'eau. Les deux constantes C et C' correspondent à la conductance thermique liée au transfert conducto-convectif via le gaz environnant lorsque la pointe est hors contact. Lorsque les mesures sont réalisées sous vide primaire, $\Delta \bar{G}_{global} = \Delta G_{méca}$ et C = C' = 0, le modèle est donc réduit à deux paramètres (A' et B').

Notons que, dans notre protocole, les étapes de mesure précédemment décrites sont également appliquées sur un ou deux échantillons de référence avant, après et parfois entre les mesures réalisées sur un échantillon d'intérêt (de référence dans le cadre de l'étalonnage de la technique ou à analyser). En effet l'observation de l'évolution du signal thermique hors contact durant une campagne de mesure permet d'observer une dérive thermique (Figure 3.3) mais ne suffit pas pour contrôler la stabilité du signal en contact et s'en affranchir dans les résultats obtenus.



3.2.2.2 Échantillons de référence

Figure 3.7 : Exemples de mesures de vérification sur les échantillon de référence (silicium et silice) pour une pointe Wollaston. Le signal représenté est la différence de température moyenne du filament de platine observée entre la situation hors contact et en contact. Chaque point est la moyenne de trois répétitions et la dispersion représentée (correspondant à l'étendue) est faible et non visible. (a) Modification du signal probablement due à une contamination à partir de la mesure 4. (b) Mesures stables.

La silice et le silicium sont les échantillons de référence que nous avons choisis, non seulement pour contrôler la stabilité du signal en contact, mais également pour étudier la répétabilité de la mesure en contact :

- La silice est un matériau amorphe de conductivité thermique faible (k = 1,28 W.m⁻¹.K⁻¹) dont la surface a été polie pour avoir une rugosité faible.
- Le silicium de conductivité thermique élevée (k = 148 W.m⁻¹.K⁻¹) est une pièce de wafer avec une surface très plane. Étant donné les conditions d'utilisation à l'air ambiant, il est évident qu'il existe également une couche d'oxyde natif de quelques nanomètres au plus sur la surface du substrat de silicium, mais cette épaisseur d'oxyde laisse la conductivité thermique effective de l'échantillon suffisamment élevée pour être essentiellement sensible aux conditions de contact.

Les mesures des signaux hors contact et en contact pour les échantillons de référence permettent donc d'évaluer la dérive thermique s'il y en a une (Figure 3.3) et d'analyser la stabilité du signal. Si la différence du signal hors contact et en contact $\Delta S = S_{HC}$ - S_{EC} varie alors probablement que le contact a été modifié, que ça soit par une contamination ou une modification de la zone de contact de la pointe (inclinaison différente, pointe érodée ou cassée, ...). Pour exemple, la Figure 3.7 présente deux séries de mesure effectuées pour les deux échantillons de référence afin de vérifier la stabilité du signal lors d'une campagne de mesures. La figure (a) met en évidence une modification du signal à partir de la mesure 4 qui traduit l'apparition d'une contamination sur la pointe SThM. Dans une telle situation, les

mesures obtenues après la modification sont difficilement exploitables. Il peut être préférable de recommencer l'ensemble des mesures après avoir nettoyé la pointe si possible. La figure (b) est représentative d'un signal relativement constant qui permet de nous assurer que l'ensemble des mesures expérimentales sont comparables entre elles.

3.2.2.3 Moyenne de la mesure

La différence de signal moyennée sur plusieurs mesures hors contact et en contact, et normalisée par celle mesurée sur l'échantillon de référence en silicium, est utilisée pour avoir une mesure fiable. Dans le but d'avoir une valeur représentative pour un matériau donné, le protocole de mesure (hors contact – contact) est effectué en différents points sur l'échantillon de ce matériau. À minima trois répétitions semblent nécessaires mais il paraît plus juste d'en faire six pour avoir une moyenne plus fiable. Dans certains cas qui seront détaillés plus loin dans ce chapitre, jusqu'à 14 répétitions ont été utilisées pour avoir un signal représentatif. Il est donc évident que selon l'étude, l'objectif, le matériau et le temps disponible, le nombre de répétitions peut varier : plus il y en a et plus la mesure est précise. Lorsque le nombre de répétitions est suffisant la dispersion des mesures peut être calculée par l'écart-type. Par contre sur un nombre faible de répétitions, il parait plus juste de représenter la dispersion des mesures par leur étendue (minimum et maximum).

Ce protocole appliqué à 13 échantillons de référence de conductivité thermique k connue couvrant l'intervalle [0,1 W.m⁻¹.K⁻¹ – 100 W.m⁻¹.K⁻¹], pour les trois pointes utilisées dans cette thèse, nous a permis d'analyser :

- 1. $\Delta \bar{G}_{global}$ et $\Delta G_{méca}$ en fonction de *k* à des fins d'étalonnage de chaque pointe étudiée pour la mesure de conductivité thermique (section 3.3.2)
- 2. $\bar{G}(d)$ et $\Delta G_{m\acute{e}ca}$ en fonction de *k* pour préciser les mécanismes de transfert thermique entre chaque type de pointe utilisée et un échantillon à travers l'air et au contact mécanique ainsi qu'au sein d'un échantillon (section 3.3.3).

Pour la seconde analyse qui traite le contact mécanique, le signal de déflexion de la pointe a également été mesuré. On peut ainsi corréler l'évolution du signal thermique en fonction de la force appliquée entre la pointe et l'échantillon au contact et évaluer la force d'attraction et d'adhésion entre la pointe et l'échantillon, paramètres reflétant la qualité du contact mécanique.

3.2.2.4 Mesure de forces

Sur la Figure 3.8 (a) est représenté le signal de déflexion et sur la Figure 3.8 (b) le signal thermique de la pointe est tracé en fonction du déplacement du piezo Z lors d'une courbe d'approche et de retrait. Le zéro sur l'axe des abscisses correspond au contact entre la pointe et l'échantillon de référence en silicium lors de l'approche. Lorsque la pointe est hors contact (valeurs du déplacement du piezo Z positives), le signal de déflexion est à 0 excepté juste avant le contact quand la force d'attraction s'exerçant entre la pointe et l'échantillon attire la pointe au contact et entraine une déflexion « négative » du levier. Puis une fois au contact (valeurs du déplacement du piezo Z négatives), la force entre l'échantillon et la pointe augmente, entraînant une augmentation de la déflexion du levier. Sur le signal thermique (Figure 3.8 (b)), on distingue nettement le contact mécaniques entre la pointe et l'échantillon lorsque la température moyenne de la pointe diminue soudainement. On constate également que plus la force est élevée, plus le contact et donc le transfert thermique est efficace. Au retrait, la force d'adhésion, due entre aux forces capillaires entre la pointe et l'échantillon, retient la pointe au contact jusqu'à ce que la pointe se décroche de l'échantillon. À partir de la courbe de déflexion, on peut donc mesurer la force d'adhésion entre la pointe et l'échantillon étudié. Ces forces d'adhésion et

d'attraction se calculent respectivement à partir de la distance d'adhésion (d_{ad}) et de la distance d'attraction (d_{at}) et de la constante de raideur (k_r) de la pointe :

$$F = d.k_r \tag{3.17}$$

Ces forces sont représentatives de la qualité du contact.

Avant de présenter les résultats issus de nos mesures sur les 13 échantillons de référence de conductivité thermique *k* connue et couvrant l'intervalle $[0,1 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1} - 100 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}]$, nous donnons dans la section qui suit une analyse de mesures effectuées sur l'échantillon de référence de silicium durant des campagnes de mesures dans l'air et dans le vide sur ces 13 échantillons.



Figure 3.8 : Évolution du signal (a) de déflexion et (b) thermique pendant l'approche (en vert) et le retrait (en noir) d'une pointe KNT d'un échantillon de silicium dans l'air ambiant. Sur le signal de déflexion on peut relever les distances d'attraction et d'adhésion permettant respectivement de calculer les forces d'attraction et d'adhésion.

3.2.3 Résultats expérimentaux sur l'échantillon de référence en silicium

Le protocole expérimental décrit précédemment a été appliqué pour l'étude des matériaux de différente conductivité thermique (Partie 3.3). Le silicium a été utilisé comme échantillon de référence.

3.2.3.1 Résultats

L'ensemble des mesures réalisées sur le silicium pendant la campagne expérimentale est présenté en Figure 3.9 pour les trois pointes SThM. Au total ce sont entre 50 et 100 répétitions qui ont été réalisées sur plusieurs jours (4 ou 10 jours). La séparation entre deux jours est représentée par un trait gris vertical sur les graphiques. Pour chaque pointe le transfert thermique global $\Delta \bar{G}_{global}$ (Figure 3.9 (a)) et au contact mécanique $\Delta G_{méca}$ (Figure 3.9 (b)) dans l'air (sauf pour la Wollaston) et dans le vide sont présentés. Le rapport de ces deux signaux $\frac{\Delta G_{méca}}{\Delta \bar{G}_{global}}$ est également tracé (Figure 3.9 (c)), il représente le pourcentage du transfert thermique effectué par le contact mécanique (solide-solide et le ménisque d'eau).

3.2.3.2 Analyse

Pour la <u>pointe Wollaston</u>, les valeurs moyennes sont égales à $\Delta \bar{G}_{global} \sim 7 \,\mu\text{W.K}^{-1}$ et à $\Delta G_{méca} \sim 0,12 \,\mu\text{W.K}^{-1}$, soit environ 2 % du transfert thermique total qui est réalisé au contact mécanique. Sur les signaux mesurés il apparait une variation nette à la mesure n°65 qui traduit une légère

variation du contact entre la pointe et l'échantillon. Sur l'ensemble des mesures l'écart type est de 10 % pour $\Delta \bar{G}_{global}$ et de 30 % pour $\Delta G_{méca}$ et le rapport des deux.



Figure 3.9 : Variation des signaux (a) $\Delta \bar{G}_{global}$, (b) $\Delta G_{méca}$ dans l'air ambiant et dans le vide primaire et (c) du rapport de $\frac{\Delta G_{méca}}{\Delta \bar{G}_{global}}$ au cours du temps sur l'échantillon de référence en silicium pour les trois pointes SThM.

Pour la <u>pointe KNT</u>, les valeurs moyennes sont égales à $\Delta \bar{G}_{global} \sim 250 \text{ nW} \text{ K}^{-1}$ et à $\Delta G_{m\acute{e}ca} \sim 30 \text{ nW} \text{ K}^{-1}$, soit environ 14 % du transfert thermique total qui est réalisé au contact mécanique. Une augmentation entre 20 % et 50 % des signaux est observée sur les 15 premières mesures, cela s'explique par le fait que la pointe utilisée est neuve et la zone de contact pointe-échantillon évolue

avant de se stabiliser. Lors des premiers contacts entre la pointe et l'échantillon, on agrandit la zone de contact, ce qui augmente le transfert thermique au contact. Une fois stabilisé l'écart type est de 3 % - 5 %.

Pour la <u>pointe en Si dopé</u>, les valeurs moyennes sont égales à $\Delta \bar{G}_{global} \sim 250 \text{ nW}.\text{K}^{-1}$ et à $\Delta G_{méca} \sim 0.7 \text{ nW}.\text{K}^{-1}$, soit environ 0.2 % du transfert thermique total qui est réalisé au contact mécanique. Les mesures de $\Delta G_{méca}$ semblent montrer une évolution du contact pointe-échantillon également après les premières utilisations mais cette tendance n'est pas discernable sur $\Delta \bar{G}_{global}$. Sur les dernières mesures une baisse des signaux mesurés traduit un possible changement du contact. Sur l'ensemble des mesures l'écart type est de 3 % pour $\Delta \bar{G}_{global}$, de 15 - 20 % pour $\Delta G_{méca}$ et le rapport des deux signaux.

On observe également une légère différence de $\Delta G_{méca}$ entre les valeurs mesurées sous air ambiant ou bien sous vide primaire. Pour la pointe KNT, les valeurs mesurées sous air ambiant sont légèrement supérieures à celles mesurées sous vide primaire, tandis que la tendance s'inverse pour la pointe Si dopé. Ces variations peuvent s'expliquer en considérant la configuration et la géométrie des pointes et la distribution du flux thermique en leur sein. En effet pour la pointe KNT, la zone de contact est également l'élément résistif, par contre pour la pointe en silicium dopé, l'élément résistif est situé juste au-dessus de la pyramide dont l'extrémité est la zone de contact. La distribution du flux thermique entre l'élément résistif et la zone de contact est donc différent entre ces deux pointes, ce qui n'est pas pris en compte par les modèles de circuits équivalents.

Ces mesures réalisées sur un même échantillon de silicium montrent que le transfert thermique pour la micropointe est supérieur d'un à deux ordres de grandeur comparé aux nanopointes. Les deux nanopointes ont un transfert thermique par conduction par l'air qui est environ équivalent, par contre le transfert thermique au contact est supérieur de deux ordres de grandeur pour la pointe KNT. Pour les nanopointes, les ordres de grandeur des conductances thermiques $\Delta \bar{G}_{global}$ et $\Delta G_{méca}$ sont similaires d'une pointe à une autre. Par contre pour les pointes Wollaston, les ordres de grandeur des signaux mesurés peuvent être différents surtout pour la conductance thermique du contact $\Delta G_{méca}$ selon la pointe utilisée. La Figure 3.10 présente les valeurs de $\Delta \bar{G}_{global}$ et $\Delta G_{méca}$ mesurées sur les deux échantillons de référence (silicium et silice) pendant une autre campagne de mesures réalisée avec une autre pointe Wollaston. Chaque point est la moyenne de 3 mesures et l'incertitude est représentée par l'étendue. Seul le point en transparence n'est pas une moyenne mais une seule mesure. Ces valeurs sont à comparer avec celles déjà présentées Figure 3.9 (a) et (b) pour une première pointe Wollaston. On voit que les valeurs de la conductance thermique globale $\Delta \bar{G}_{alobal}$ sont du même ordre de grandeur pour les deux pointes, c'est-à-dire proche de 10 µW.K⁻¹ environ, par contre la valeur de la conductance thermique du contact (caractérisant le transfert thermique par la contact solide-solide et le ménisque d'eau) est de l'ordre de $0,2 \mu$ W.K⁻¹ pour la première pointe Wollaston et de l'ordre de 2μ W.K⁻¹ pour la seconde. Ces résultats montrent bien que les micropointes Wollaston, qui sont faites à la main, présentent de fortes disparités d'une pointe à une autre.

Ces résultats mettent également en avant une variation des conductances thermiques $\Delta \bar{G}_{global}$ et $\Delta G_{méca}$ bien plus importante sur le silicium que sur la silice. Cette disparité est représentative de la sensibilité de la technique SThM. Pour la silice, qui est un matériau de faible conductivité thermique, la technique SThM est sensible à la conductivité thermique du matériau. Par contre pour des matériaux de conductivité thermique élevée, comme le silicium, la mesure SThM devient majoritairement sensible aux paramètres de contact entre la pointe et l'échantillon. Ces paramètres peuvent légèrement varier selon l'endroit du point de contact sur l'échantillon. Une démonstration et une discussion plus approfondie sont apportées dans les sections 3.3.2 et 3.3.3 de ce chapitre.



Figure 3.10 : Mesures des conductances thermiques (a) globale $\Delta \bar{G}_{global}$ et (b) du contact mécanique $\Delta G_{méca}$ pour une seconde pointe Wollaston sur les échantillons de référence.

3.3 Échantillons massifs à surface plane

3.3.1 Caractéristiques des échantillons d'étalonnage pour des mesures de conductivité thermique

Treize matériaux d'étalonnage avec des conductivités thermiques (k) variant d'environ $0,1 \text{ W.m}^{-1}$.K⁻¹ jusqu'à environ 100 W.m⁻¹.K⁻¹ ont été sélectionnés. Leur conductivité thermique a été déterminée par le Laboratoire National d'Essais et de Métrologie LNE (Trappes) à partir des mesures de la diffusivité thermique (a_d en m².s⁻¹), de la capacité thermique (C_p en J.kg⁻¹.K⁻¹) et de la masse volumique (ρ_v en kg.m⁻³) de chaque matériau. La diffusivité thermique est mesurée par méthode flash qui est basée sur la mesure de l'élévation en température de la face arrière d'un échantillon résultant d'une impulsion d'énergie courte sur la face avant. L'échantillon est placé dans un four sous vide ou sous atmosphère inerte et chauffé de manière uniforme. Ensuite une impulsion laser courte (450 µs) de longueur d'onde 1,06 µm chauffe un côté de l'échantillon (face recouverte d'un film d'or de 100 nm absorbant). L'élévation en température résultante sur la face opposée est mesurée par un détecteur infrarouge et enregistrée en fonction du temps. La diffusivité thermique est ensuite déterminée en comparant les valeurs expérimentales température-temps à un modèle théorique. La capacité thermique est mesurée avec un calorimètre différentiel à balayage (DSC), qui consiste à mesurer la différence de puissance nécessaire pour élever la température de l'échantillon étudié dans un creuset et du creuset identique vide. Enfin la masse volumique est mesurée à 23 °C selon la méthode d'immersion d'Archimède qui compare la masse apparente de l'échantillon dans l'air et immergé dans un liquide (eau distillée) dont la masse volumique est connue. Finalement la conductivité thermique est calculée comme étant :

$$k = a_d \cdot \rho_v \cdot C_p \tag{3.18}$$

Les incertitudes des mesures de a_d , C_p et ρ_v ont été évaluées à 4 %, 3 % et 1 % respectivement entrainant une incertitude de 5 % sur la valeur de la conductivité thermique déterminée.

Une attention particulière a été apportée à l'état de surface de ces matériaux pour avoir une rugosité minimisée. Les polymères ont été préparés par ultramicrotomie (un découpage cryogénique) pour avoir une surface la plus plane possible et avec un minimum de défauts. La rugosité RMS de chaque matériau a été contrôlée par AFM par le centre de métrologie Czech Metrology Institute (CMI). Les rugosités RMS maximales sont observées sur les polymères et l'alumine polycristalline et sont de l'ordre de 7-15 nm, sinon pour tous les autres matériaux la rugosité RMS est de l'ordre de 1 nm.

Enfin, pour caractériser mécaniquement les matériaux, le module de Young de chaque matériau a été déterminé par nanoindentation par le centre de métrologie National Physical Laboratory (NPL) et le

CMI. Chaque échantillon a la forme d'un cylindre de diamètre 10 mm et d'épaisseur 2 mm sauf les deux échantillons de polymères qui présentent une surface plane préparée par ultramicrotomie d'environ 1 mm².

Les propriétés thermophysiques déterminées par différentes méthodes macroscopiques sont supposées ne pas dépendre de l'échelle spatiale.

	Matériaux		Structure	Conductivité thermique k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Rugosité RMS (nm)	Module de Young <i>E</i> (GPa)
1	Polyméthyl méthacrylate	PMMA	Polymère	0,187	6,43	2,94
2	Acétal copolymère noire	POM-C	Polymère	0,329	15,7	4,20
3	Verre borosilicate	Verre	Amorphe	1,11	1,90	58,4
4	Verre de silice	SiO ₂	Amorphe	1,28	0,73	71,5
5	Zircone	ZrO ₂	Monocristalline	1,95	1,58	261,8
6	Zircone stabilisée avec de l'oxyde de magnésium	ZrO ₂ /MgO	Polycristalline	3,09	2,8	205
7	Dioxyde de titane	TiO ₂	Monocristalline	9,15	0,30	491,1
8	Alumine polycristallin	AL ₂ O ₃ poly	Polycristalline	29,8	10	375
9	Alumine monocristallin	Al ₂ O ₃ mono	Monocristalline	36,9	0,69	435,7
10	Germanium dopé	Ge n++	Semi- conducteur	51,4	-	101,1
11	Germanium non dopé	Ge	Semi- conducteur	52	0,57	101,1
12	Silicium dopé n	Si n++	Semi- conducteur	71,2	0,73	241
13	Silicium dopé p	Si p++	Semi- conducteur	93,4	1,47	181

Tableau 3.1 : Matériaux d'étalonnage pour l'étude en conductivité thermique et leurs paramètres thermophysiques : conductivité thermique, rugosité RMS de surface et module d'Young.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.2 Résultats des mesures et analyse en fonction de la conductivité thermique

3.3.2.1 Expérience et résultats en terme de conductance thermique normalisée

Le protocole expérimental a été appliqué sur les treize échantillons d'étalonnage pour la mesure de conductivité thermique. Les pointes SThM ont été chauffées par effet Joule de plusieurs dizaines de kelvins : $\bar{\theta} \sim 60$ K, 50 K et 100 K pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé respectivement. Chaque point de mesure est la moyenne de trois répétitions et l'incertitude présentée correspond à l'étendue des mesures. Sur chaque matériau les mesures ont été réalisées premièrement sous air ambiant puis ensuite sous vide primaire. Les courbes d'étalonnage en conductivité thermique normalisées par les mesures sur l'échantillon de référence en silicium sont présentées sur la Figure 3.11 pour les trois pointes SThM (Wollaston, KNT et Si dopé). Les signaux présentés correspondent au transfert thermique global entre la pointe et l'échantillon sous air ambiant. Les barres d'erreur de ces signaux sont faibles (parfois cachées par le point de mesure sur les courbes) ; ce qui démontre la fiabilité du protocole et la répétabilité de ces mesures.



Figure 3.11 : Courbes d'étalonnage en conductivité thermique normalisées pour les pointes SThM (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé.

<u>Analyse</u>

Quelle que soit la pointe SThM considérée, la forme de la courbe d'étalonnage est similaire. Pour les matériaux de faible conductivité thermique *k* inférieure à quelques $W.m^{-1}.K^{-1}$, le signal augmente avec la conductivité thermique puis pour les conductivités thermiques *k* inférieures 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ le signal se stabilise et reste quasiment constant quelle que soit la conductivité thermique du matériau. La zone de sensibilité pour les mesures SThM en conductivité thermique est donc limitée aux matériaux de conductivité thermique inférieure à quelques $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Pour les pointes Wollaston testées, les pentes observées dans la zone de sensibilité varient selon les pointes et également entre deux courbes pour une même pointe. Cette variation est attribuée à l'angle d'inclinaison qui est variable d'une pointe à l'autre et qui dans le cas étudié a également été modifié entre les deux courbes d'étalonnage réalisées avec la même pointe. Pour les deux nanopointes, les courbes d'étalonnage d'une pointe à l'autre sont très proches. Il existe donc une reproductibilité pour chaque type de nanopointes sur les mesures normalisées du transfert thermique global sous air ambiant.

3.3.2.2 Résultats en terme de conductance thermique

Afin d'obtenir un signal de conductance thermique quantitatif et représentatif des différents transferts thermiques existant entre la pointe et l'échantillon, les signaux normalisés ont été multipliés par les valeurs moyennes des mesures effectuées sur le silicium, déjà présentées sur la Figure 3.9.

$$\Delta \bar{G}(ech) = \frac{\Delta \bar{G}(ech)_{local}}{\Delta \bar{G}(Si)_{local}} \Delta \bar{G}(Si)_{moyen}$$
(3.19)

De cette manière, on obtient des valeurs quantitatives qui permettent de comparer les différents transferts thermiques pour chaque pointe SThM. Le transfert global sous air ambiant $\Delta \bar{G}_{global}$, le transfert au contact $\Delta G_{méca}$ et le rapport de ces deux signaux sont présentés en Figure 3.12 (a), (b) et (c) respectivement pour les trois pointes étudiées.

Analyse

Pour la pointe Wollaston, le transfert thermique global transmis sous air ambiant $\Delta \bar{G}_{global}$ entre la pointe et l'échantillon varie de 5 µW.K⁻¹ pour les échantillons de faible conductivité thermique à environ 7,5 µW.K⁻¹ pour les échantillons de conductivité thermique élevée. Le transfert thermique par le contact mécanique $\Delta G_{méca}$ varie de 50 nW.K⁻¹ à 100 nW.K⁻¹ environ, ce qui correspond à environ 400 fois le quantum de conductance thermique à température ambiante $G_0 = \frac{\pi^2 .k_B^2 T}{3.h} = 2,8 \, 10^{-10} \, \text{W.K}^{-1}$. Pour les deux signaux, l'augmentation est de 50 % environ. Le pourcentage du transfert thermique lié au contact mécanique est quasiment constant quel que soit le matériau et égal à 1,5 %. Pour les pointes KNT et Si dopé, le transfert global transmis sous air ambiant varie d'environ 100 nW.K⁻¹ jusqu'à environ 250 nW.K⁻¹. Le transfert thermique au contact varie de 10 nW.K⁻¹ dans l'air (de 0,4 nW.K⁻¹ à 0,8 nW.K⁻¹ dans le vide primaire) pour la pointe Si dopé soit environ 2. G_0 . Pour les nanopointes l'augmentation du signal thermique liée à la conductivité thermique est supérieure à 100%. On observe également que le pourcentage du transfert thermique liée à 11 % et de 0,1 % à 0,2 % pour la pointe Si dopé.

Les mesures expérimentales de $\Delta \bar{G}_{global}$ correspondent relativement bien au modèle analytique présenté section 3.2.2. Par contre les mesures expérimentales de $\Delta G_{méca}$ sont bien plus dispersées autour du modèle. Cela traduit le fait que le transfert thermique au contact n'est pas dépendant uniquement de la conductivité thermique du matériau mais est également sensible aux paramètres du contact pointe-échantillon (état de surface, résistance Kapitza). Ce modèle rappelle également que pour les conductivités thermiques élevées, le signal mesuré ne dépend quasiment pas de la conductivité thermique du matériau, il est dominé par la conductance de contact :

$$\Delta \overline{G} (k \to \infty) \sim G_{contact} - G_{cc-HC}$$
(3.20)

La détermination des constantes du modèle (3.13) et (3.16) permet d'évaluer les paramètres caractéristiques du transfert thermique entre chaque pointe SThM étudiée et l'échantillon. À partir des courbes de la Figure 3.12 (a) représentant le transfert thermique global entre la pointe et l'échantillon dans l'air, on peut déterminer la conductance de contact $G_{contact-global}$ et le rayon thermique b_{global} associés à cet échange. Les courbes de la Figure 3.12 (b) correspondant au transfert thermique au contact par le ménisque d'eau et le contact solide-solide permettent d'évaluer la conductance de contact $G_{contact-méca}$ et le rayon thermique $b_{méca}$ associés à ce transfert dans l'air ambiant et dans le vide primaire. Le Tableau 3.2 répertorie l'ensemble de ces paramètres pour les trois pointes SThM. Le modèle analytique considéré étant relativement simple, les valeurs déterminées à partir de ce modèle peuvent donner un ordre de grandeur mais ne doivent pas être considérées comme exactes, notamment pour le transfert thermique au contact. En effet, dans ce modèle analytique le transfert thermique dans

l'échantillon est considéré comme étant uniquement diffusif. Or, étant donné les dimensions de l'extrémité des pointes, un transport balistique, notamment au contact solide-solide devrait être pris en compte. Nous analyserons dans les sections 3.3.2 et 3.3.3, la contribution de ce transport à partir de mesures réalisées dans le vide.



Figure 3.12 : Courbe d'étalonnage en conductivité thermique pour les trois pointes SThM. (a) transfert thermique global $\Delta \bar{G}_{global}$ entre la pointe et l'échantillon sous air ambiant. (b) le transfert thermique au contact $\Delta G_{méca}$ sous vide primaire et sous air ambiant. (c) le pourcentage du transfert thermique total réalisé au contact mécanique. Pour tous les graphiques, les valeurs expérimentales sont représentées par des points et l'ajustement évalué à partir du modèle analytique par les courbes continues.

Les rayons thermiques correspondant au transfert global sous air ambiant b_{global} sont respectivement évalués à environ 3 µm, 700 nm et 500 nm pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé, ce qui semble cohérent étant donné la taille et les dimensions géométriques de chaque pointe. Les valeurs des rayons thermiques au contact sont respectivement estimées à environ 150 nm, 15 nm, et 1 nm pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé.

Les conductances de contact correspondant au transfert thermique global $G_{contact-global}$ sont respectivement évaluées à 4 μ W.K⁻¹, 300 nW.K⁻¹ et 240 nW.K⁻¹ pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. Celles correspondant au transfert par le contact solide-solide et le ménisque d'eau $G_{contact-méca}$ sont estimées à environ 110 nW.K⁻¹, 25 nW.K⁻¹ et 0,7 nW.K⁻¹ respectivement pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. Ces valeurs sont vraisemblablement surestimées étant donné l'existence d'un transfert balistique.

	Poin	te Wollaston	Pointe	e KNT	Pointe	Si dopé
	Transfert global (air + contact)					
$G_{contact\ global}$	39	3959 nW.K ⁻¹ 307 nW.K ⁻¹ 239 nW.K ⁻¹				
G_{cc}	-3	-3531 nW.K ⁻¹ 79 nW.K ⁻¹			-4,75 nW.K ⁻¹	
b_{global}		2947 nm 692 nm			462 nm	
	Transfert au contact (ménisque d'eau + solide-solide)					
	AIR	VIDE	AIR	VIDE	AIR	VIDE
$G_{contact\ meca}$		110 nW.K ⁻¹	29,8 nW.K ⁻¹	18,6 nW.K ⁻¹	0,62 nW.K ⁻¹	0,81 nW.K ⁻¹
G_{cc}		0 nW.K ⁻¹	3,77 nW.K ⁻¹	0 nW.K ⁻¹	0,09 nW.K ⁻¹	0 nW.K ⁻¹
bmaca		151 nm	19.4 nm	10.1 nm	0.51 nm	1.29 nm

Tableau 3.2 : Paramètres caractéristiques du transfert thermique global et au contact pour les trois pointes SThM évalués à partir du modèle analytique.

3.3.3 Étude des mécanismes de transfert thermique au sein du système pointeéchantillon-environnement

Il s'agit ici d'analyser l'évolution du signal mesuré lors de l'approche et la mise en contact des trois types de pointes étudiés avec les échantillons de référence (Tableau 3.1).

3.3.3.1 Transfert par conduction dans l'air

Lors de l'approche de la pointe SThM sur un échantillon sous air ambiant, l'échange thermique par conduction par l'air s'établit. On observe une augmentation progressive de la conductance thermique du système correspondant au transfert diffusif puis, à partir d'une certaine distance (d_0) entre l'extrémité de la pointe et l'échantillon, le transfert devient balistique. Ce transfert est indépendant de la distance à l'échantillon et le signal de \overline{G} mesuré apparait donc quasiment constant.

La Figure 3.13 présente les valeurs expérimentales obtenues avec les trois pointes SThM sur les différents matériaux d'étalonnage. Chaque courbe correspond à la superposition des valeurs obtenues lors de l'approche avec le moteur (loin de l'échantillon jusqu'à quelques μ m au-dessus de l'échantillon) puis à celles obtenues lors de l'approche plus précise et proche de l'échantillon avec le piezo Z. La jonction entre ces deux courbes n'est pas évidente, notamment pour les pointes Wollaston et KNT. L'incertitude estimée à la jointure est de 2 μ m environ corrélée au pas entre deux points de mesure lors de l'approche avec le moteur.



Chapitre III. Étalonnage de la technique et analyse de la mesure sur des matériaux massifs plans ou structurés en surface

Figure 3.13 : Transfert thermique par conduction dans l'air ambiant entre la pointe SThM (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé et les matériaux d'étalonnage de conductivités thermiques différentes. Les courbes en pointillés sont celles obtenues lors de l'approche moteur et celles en traits pleins par l'approche avec le piezo. Le transfert par conduction via l'air débute à partir de la zone 2, dans la zone 1 aucun échange thermique entre la pointe et l'échantillon n'a lieu.

Les mesures expérimentales Figure 3.13 montrent que pour les trois pointes SThM, le transfert thermique par conduction dans l'air est dépendant de la conductivité thermique de l'échantillon. Plus la conductivité thermique de l'échantillon est élevée, plus le transfert par l'air est important (la pente est donc plus importante). Le transfert thermique par conduction débute lorsque la pointe est à une distance d'environ 1 mm au-dessus de l'échantillon pour les trois pointes SThM étudiées. Dans le premier régime où le transfert thermique est diffusif, l'augmentation de la conductance thermique semble linéaire avec la distance à l'échantillon (représentée en échelle logarithmique). Lorsque la pointe est très proche de l'échantillon, le transfert thermique est balistique et indépendant de la distance entre la pointe et l'échantillon, la conductance thermique reste donc constante. Quel que soit l'échantillon la distance d_0 semble similaire pour une même pointe. Expérimentalement la distance d_0 , déterminée par le croisement des asymptotes est évaluée à environ $d_0 \sim 0.1 \,\mu$ m pour les pointes Wollaston et KNT et à $d_0 \sim 1 \,\mu$ m pour la pointe Si dopé (Figure 3.14). On observe un comportement différent pour la pointe Si dopé par rapport aux deux autres pointes, ce qui signifie peut-être que la dépendance linéaire du rayon diffusif valable pour $d > 10 \,\mu$ m n'est plus correcte pour les géométries de pointes anguleuses à faibles distances.

Le modèle du transfert par conduction dans un gaz entre deux plans parallèles en géométrie 1D [178] [179] a été adapté par Shi [64][65] au transfert thermique par conduction dans l'air entre une pointe chauffée et une surface plane. Il montre que la distance de transition entre les régimes diffusif et balistique peut s'exprimer comme :

$$d_0 = 2f\Lambda_a \sim 240 \text{ nm} \tag{3.21}$$

avec



Figure 3.14 : Comparaison du signal thermique normalisé pour les trois pointes SThM et évaluation de la distance de transition entre le régime diffusif et balistique à partir des asymptotes évaluées sur la représentation linéaire-logarithmique (b). Représentation en échelles linéaire-linéaire (a).

$$f = \frac{2(2 - A_c)\gamma_c}{A_c(\gamma_c + 1)Pr} = 2,04$$
(3.22)

 $\Lambda_a \sim 60$ nm étant le libre parcours moyen des molécules d'air, $A_c = 0,9$ le coefficient d'accommodation thermique, $\gamma_c = 1,401$ le rapport des capacités thermiques et $Pr \sim 0,7$ le nombre de Prandtl. Cette valeur de $d_0 \sim 240$ nm est en accord avec les valeurs estimées pour la pointe Wollaston et KNT [49].

3.3.3.2 Transfert thermique au premier contact mécanique

Lorsque les mesures sont réalisées sous vide primaire ($P \sim 1,8 \ 10^{-1}$ mbar), le transfert par l'air est supposé négligeable et la quasi-totalité du transfert thermique entre la pointe et l'échantillon se fait par le contact solide-solide et via le ménisque d'eau existant entre la pointe et l'échantillon. Le transfert par rayonnement existe également dans le vide mais étant donné les températures de travail il est négligé par rapport au transfert par conduction [59]. Dans le but de caractériser le contact pointe-échantillon et de connaitre les dimensions du contact, plusieurs approches sont analysées et comparées. La première s'appuie sur une approche mécanique du contact pointe-échantillon et la seconde sur une étude et un modèle thermiques.

a) Évaluation du rayon de contact solide-solide, au premier contact, par le modèle mécanique

Les forces d'adhésion mesurées sur les matériaux d'étalonnage avec chacune des pointes dans l'air et dans le vide sont présentées Figure 3.15 (a), elles sont respectivement de l'ordre de 100 nN, de 3 nN et de 8 nN pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé.

Les forces évaluées dans l'air ambiant et dans le vide primaire sont quasiment similaires, ce qui indique que les différents mécanismes intervenant dans la force d'adhésion totale sont les mêmes, notamment les forces capillaires (via le ménisque d'eau). Les mesures réalisées avec les nanopointes montrent une force d'adhésion plus faible sur les échantillons de polymères que sur les autres matériaux, ce résultat peut être interprété comme étant significatif du caractère plus hydrophobe des polymères que des autres matériaux considérés : le ménisque d'eau et la force capillaire sont moins développés.

À partir des mesures des forces d'adhésion, les rayons de contact solide-solide lorsqu'aucune force n'est appliquée (b_0) sont calculés selon les théories JKR et DMT introduites dans le chapitre I dans le section

1.3.2.5 (Figure 3.15 (b)). Les différents paramètres utilisés pour le calcul de b_0 sont répertoriés dans le Tableau 3.1 pour les matériaux d'étalonnage et dans le Tableau 3.3 pour les matériaux des pointes SThM. Les rayons évalués (lors du premier contact pointe-échantillon) sont de l'ordre de 10 nm pour la pointe Wollaston et entre 1 - 2 nm pour les pointes KNT et Si dopé sur les matériaux durs. Sur les polymères, matériaux plus mous, les rayons estimés sont légèrement supérieurs, de l'ordre de 3 - 4 nm. Ces valeurs représentent une borne supérieure du rayon de contact solide-solide lorsqu'aucune force n'est appliquée. En effet dans les modèles considérés, la force d'adhésion est attribuée uniquement à l'interaction entre les deux matériaux solides de la pointe et de l'échantillon, or en réalité une partie de la force d'adhésion est due au ménisque d'eau. Ces rayons de contact solide-solide sont largement inférieures aux rayons thermiques (solide-solide + ménisque d'eau) évalués par le modèle analytique (Tableau 3.2) : 200 nm et 20 nm pour les pointes Wollaston et KNT respectivement. Par contre pour la pointe Si dopé les deux valeurs sont du même ordre de grandeur, environ 1 nm. Ceci peut être dû au fait que le ménisque d'eau soit quasiment inexistant étant donné l'échauffement de la pointe par effet Joule, $\overline{\theta} \sim 100$ K, ou au fait qu'elle soit très anguleuse.



Figure 3.15 : Pour chaque pointe SThM sur les échantillon d'étalonnage, sont mesurées (a) les forces d'adhésion dans l'air ambiant et dans le vide primaire et sont calculés (b) les rayons de contact lorsqu'aucune force n'est appliquée selon les modèles JKR et DMT (à partir des mesures réalisées sous vide primaire).

Les dimensions géométriques évaluées pour les rayons de contact de l'ordre quelques nanomètres sont pour certains matériaux bien inférieurs au libre parcours moyen des porteurs d'énergie. Le transfert thermique serait donc en partie ou en totalité balistique et pas uniquement diffusif. La partie suivante est dédiée à la vérification de cette hypothèse.

	Wollaston (Pt)	KNT (Pd)	Si dopé (Si)
Rayon de l'extrémité de la pointe : <i>R</i>	500 nm	50 nm	20 nm
Module d'Young : <i>E</i>	165 GPa (1)	120 GPa (2)	150 GPa ⁽³⁾
Coefficient de Poisson v	0,39 (1)	0,39 (2)	0,27 (3)

Tableau 3.3 : Rayon, module d'Young et coefficient de Poisson considérés pour chaque matériau des pointes SThM. ⁽¹⁾https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=601 ; ⁽²⁾https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1339 ; ⁽³⁾https://www.memsnet.org/material/siliconsibulk/.

b) Transfert diffusif et transfert balistique

Analyse en fonction de k

Dans le cas d'un transfert diffusif entre la pointe et l'échantillon, la conductance thermique de dissipation dans l'échantillon est définie par $G_{diff} = 4kb$. De cette formule simple, on exprime pour chaque pointe et chaque matériau le rayon de contact diffusif théorique à partir des mesures de $\Delta G_{méca}$ mesurées dans le vide (Figure 3.16).

Étant donné la valeur du libre parcours moyen pour les matériaux amorphes comme les échantillons de verre et de SiO₂ (Λ_{SiO_2} ~ quelques nm), le transfert est probablement diffusif, le rayon de contact évalué à partir de ces matériaux est donc supposé fiable. Pour la pointe Wollaston cette valeur est égale à 20 nm, pour la pointe KNT à 2,5 nm et pour la pointe Si dopé à 0,15 nm. La faible valeur pour la pointe Si dopé indique qu'il existe très probablement une résistance de contact entre la pointe en silicium et l'échantillon. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par les modèles mécaniques (Figure 3.17). Les valeurs des modèles mécaniques sont du même ordre de grandeur, légèrement inférieures pour les pointes Wollaston et KNT et plutôt supérieures pour la pointe Si dopé. Sur la Figure 3.17, on trace également les rayons obtenus par le modèle analytique thermique diffusif (Tableau 3.2) qui apparaissent surévaluées. Cela est en accord avec le fait que la valeur issue du modèle analytique est une valeur moyenne des mesures sur l'ensemble des échantillons, or il est évident que le transfert diffusif n'est pas approprié ni suffisant dans certains cas et que la prise en compte d'un effet balistique ne peut pas être négligée.



Figure 3.16 : Rayons de contact diffusifs évalués à partir de l'équation du transfert diffusif $G_{diff} = 4. k. b$ pour les pointes (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé sur les échantillons d'étalonnage.



Figure 3.17 : Comparaison des valeurs obtenues pour les rayon de contact selon les modèles thermiques et mécaniques.

Sur les oxydes cristallins et les semi-conducteurs, les rayons estimés par l'équation du transfert diffusif semblent quasiment nuls, ce qui n'est pas possible (Figure 3.16). Cette tendance traduit le fait que le transfert thermique n'est pas uniquement diffusif mais également balistique. Pour confirmer cette hypothèse on trace le rapport du transfert diffusif sur celui mesuré (Figure 3.18) :

$$\frac{G_{diff}}{\Delta G_{m\acute{e}ca}} = \frac{4kb}{\Delta G_{m\acute{e}ca}}$$
(3.23)

avec la valeur de *b* gardée constante et égale à celle déterminée sur les matériaux amorphes (25 nm pour la Wollaston, 3 nm pour la KNT et 0,15 nm pour la Si dopé). Les matériaux dont le transfert thermique est dominé par un transport diffusif ont un rapport $\frac{G_{diff}}{\Delta G_{méca}}$ proche de 1, ce qui est le cas pour les polymères et les matériaux amorphes. Par contre pour les oxydes et les semi-conducteurs le rapport devient largement supérieur à 1 et varie de manière linéaire avec la conductivité thermique. En considérant que le signal mesuré est dominé par un transfert balistique $G_{bal} \propto \frac{(\rho_v.C_p).v}{4} \pi. b^2$, on peut écrire le rapport ainsi :

$$\frac{G_{diff}}{G_{bal}} = \frac{4.k.b}{A\frac{(\rho_{\nu}.C_{p}).\nu}{4}\pi.b^{2}} = \frac{4.\frac{1}{3}.(\rho_{\nu}.C_{p}).\nu.\Lambda.b}{A\frac{(\rho_{\nu}.C_{p}).\nu}{4}\pi.b^{2}} = \frac{16}{A.3.\pi}\frac{\Lambda}{b} = \frac{16}{A.3.\pi}Kn$$
(3.24)

 ρ_v étant la masse volumique, C_p la capacité thermique massique, v la vitesse moyenne du porteur d'énergie, Λ le libre parcours moyenné et $Kn = \frac{\Lambda}{b}$ le nombre de Knudsen. A représente un facteur dépendant des dimensions géométriques et du matériau de chaque pointe.

Les résultats présentés Figure 3.18 montrent que pour les matériaux de conductivité thermique supérieure à environ 1 W.m⁻¹.K⁻¹, c'est-à-dire lorsque le rapport $\frac{G_{diff}}{\Delta G_{méca}}$ devient supérieur à 1, le signal mesuré n'est plus sensible à la conductivité thermique mais est dominé par le produit $(\rho_v. C_p)$. v. Ce dernier peut être représentatif d'une conductance thermique liée à un transport balistique ou bien d'une conductance thermique liée à un transport balistique ou bien d'une conductance thermique de contact (Kapitza). En effet les expressions de ces deux conductances sont proportionnelles à $(\rho_v. C_p)$. v. b². Aux bases valeurs de k, les points expérimentaux sont légèrement décalés de l'unité, indiquant qu'un facteur géométrique est probablement à prendre en compte.



Figure 3.18 : Rapport entre un transfert supposé uniquement diffusif et celui mesuré sur les échantillons d'étalonnage pour les trois pointes SThM représenté (a) en échelles linéaire-linaire et (b) en échelles log-log.

3.3.3.3 Transfert thermique en fonction de la force pointe-échantillon

L'étude du transfert thermique au contact, est également étudiée en fonction de la force appliquée.

Résultats

La Figure 3.19 représente $\Delta G_{méca}$ en fonction de la force appliquée entre la pointe et l'échantillon sous vide primaire. De manière générale, le signal thermique, représenté sur les courbes de la Figure 3.19, augmente avec la force. On peut voir dans certains cas, juste après le contact, que l'augmentation du signal thermique varie de manière plus abrupte avant d'avoir une augmentation plus douce ou de se stabiliser.



Figure 3.19 : Valeurs expérimentales de $\Delta G_{méca}$ en fonction de la force appliquée entre les pointes Wollaston, KNT et Si dopé et les échantillons d'étalonnage.

Dans la suite de l'étude, on essaye de comparer ces valeurs expérimentales de $\Delta G_{méca}$ à des modèles existants. On rappelle que les mesures expérimentales de $\Delta G_{méca}$ réalisées dans le vide correspondent au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon par le contact solide-solide et par le ménisque d'eau, comme le montre la Figure 3.20. Les schémas équivalents peuvent légèrement différer selon la prise en compte de la conductance thermique dans l'échantillon (modèle 1 ou 2 de la Figure 3.20). Les mesures telles qu'elles ont été réalisées ne permettent pas de dissocier le transfert par le ménisque d'eau

et par le contact solide-solide. On va donc comparer les modèles existants en supposant les deux cas limites (a et b) puis en combinant les deux (c):

- a) Le transfert thermique est dominé par le transfert solide-solide (G_{s-s})
- b) Le transfert thermique est dominé par le transfert par le ménisque d'eau $(G_{ménisque})$
- c) Le transfert thermique est partagé entre le transfert solide-solide et le ménisque d'eau



Figure 3.20 : Transfert thermique sous vide primaire entre la pointe et l'échantillon par le contact solide-solide et par le ménisque d'eau.

a) Transfert par le contact solide-solide uniquement



Figure 3.21 : Transfert thermique entre la pointe et l'échantillon uniquement par le contact solide-solide.

Dans cette configuration (Figure 3.21), $\Delta G_{méca}$ s'exprime comme :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{G_{s-s}} + \frac{1}{G_{ech}}}} \tag{3.25}$$

Afin de considérer les transports diffusif et balistique dans la pointe et dans l'échantillon, la formule de Wexler [55] est appliquée à la fois pour G_{s-s} avec les paramètres de la pointe et pour G_{ech} avec les paramètres de l'échantillon :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{4k_p b_{s-s}} + \frac{4}{3\pi b_{s-s}^2} \frac{\Lambda_p}{k_p} + \frac{1}{4k_{ech} b_{s-s}} + \frac{4}{3\pi b_{s-s}^2} \frac{\Lambda_{ech}}{k_{ech}}}$$
(3.26)

Le rayon de contact b_{s-s} est calculé à partir des valeurs de la force (*F*) par le modèle mécanique JKR pour la pointe Wollaston (pointe large) et par le modèle DMT pour les deux nanopointes (pointes fines). Ces modèles ont été présentés et détaillés dans la chapitre I (Tableau 1.8). Les paramètres des pointes pris en compte dans (3.26) sont répertoriés dans le Tableau 3.4 et ceux des échantillons dans le Tableau 3.1. La Figure 3.22 compare les courbes de $\Delta G_{méca} = f(b_{s-s})$ obtenues expérimentalement (traits pleins) et calculées par le modèle de Wexler (3.26) (traits pointillés) pour chaque pointe et chaque échantillon. Les résultats montrent que les rayons de contact estimés par le modèle mécanique varient de 12 à 22 nm pour la pointe Wollaston et de 1 à 3 nm pour les nanopointes sur les matériaux durs (non polymères) pour les forces appliquées. On observe que le modèle considéré (transfert thermique uniquement par le contact solide-solide) pour $\Delta G_{méca}$ ne correspond pas exactement aux mesures quelle que soit la pointe utilisée. Cependant les différences ne sont pas similaires d'une pointe à une autre :

- pour la pointe Wollaston (Figure 3.22 (a)), le modèle et les expériences sont environ du même ordre de grandeur, bien que les valeurs du modèle soient légèrement inférieures pour le verre et le SiO₂. Pour le Si, le modèle surestime légèrement les valeurs expérimentales, mais en ajoutant une résistance de contact égale à 10 10^5 K.W⁻¹, on peut améliorer la correspondance (Figure 3.22 (d)).

- pour la pointe KNT (Figure 3.22 (b)), le modèle ne correspond pas et les valeurs sont bien plus faibles que celles estimées expérimentalement. Le transfert thermique par le contact solide-solide uniquement ne suffit pas pour décrire le transfert mesuré.

- pour la pointe Si dopé (Figure 3.22 (c)), les valeurs du modèle sont supérieures à celles mesurées. Cependant, en ajoutant une résistance de contact, variant de 50 à 85 10⁷ K.W⁻¹ selon les matériaux, les deux valeurs coïncident mieux (Figure 3.22 (e)).



Figure 3.22 : Transfert thermique par le contact en fonction du rayon de contact $\Delta G_{méca} = f(b_{s-s})$ obtenu expérimentalement (traits pleins) et par le modèle de Wexler (traits pointillés) en considérant un transfert solide-solide uniquement.

 $\label{eq:2.1} 141 \\ \mbox{Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf} \\ \mbox{\circ{c} [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés } \end{cases}$

	Wollaston (Pt)	KNT (Pd)	Si dopé (Si)
Conductivité thermique : k_p	38 W.m ⁻¹ .K ^{-1 (1)}	72 W.m ⁻¹ .K ^{-1 (1)}	71 W.m ⁻¹ .K ^{-1 (2)}
Libre parcours moyen moyenné : Λ_p	30 nm	30 nm	200 nm

Tableau 3.4 : Conductivité thermique et libre parcours moyen des trois pointes thermorésistives considérées.⁽¹⁾ *https://www.goodfellow.com/fr/;*⁽²⁾ *Tableau 3.1.*

b) Transfert par le ménisque d'eau uniquement



Figure 3.23 : Transfert thermique entre la pointe et l'échantillon uniquement par le ménisque d'eau.

Dans cette configuration, $\Delta G_{méca}$ s'exprime comme :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\frac{1}{G_{m\acute{e}nisque}} + \frac{1}{G_{ech}}}$$
(3.27)

Comme déjà introduit dans le chapitre I, la conductance thermique du ménisque d'eau $G_{ménisque}$ peut s'exprimer en fonction de la conductance de l'eau G_{eau} et de la conductance des deux interfaces pointeeau et eau-échantillon (G_{inter1} et G_{inter2}):

$$G_{m\acute{e}nisque} = \frac{1}{\frac{1}{G_{inter1}} + \frac{1}{G_{eau}} + \frac{1}{G_{inter2}}}$$
(3.28)

La conductance thermique dans l'échantillon G_{ech} s'exprime de la même manière que précédemment par la formule de Wexler. Finalement l'expression de $\Delta G_{th \ contact}$ est :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\frac{1}{G_{inter1}} + \frac{1}{G_{eau}} + \frac{1}{G_{inter2}} + \frac{1}{4k_{ech}b_{m\acute{e}nisque}} + \frac{4}{3\pi b_{m\acute{e}nisque}^2} \frac{\Lambda_{ech}}{k_{ech}}}$$
(3.29)

avec les équations détaillées de Geau, Ginter1 et Ginter2 données dans le chapitre I.

La Figure 3.24 présente les résultats expérimentaux et ceux du modèle en ne considérant qu'un transfert par le ménisque d'eau (3.29). Le rayon thermique $b_{ménisque}$ (1.21), dû au ménisque d'eau, varie de 10 à 30 nm environ pour la pointe Wollaston, de 1 à 6 nm pour la pointe KNT et de 1 à 10 nm pour la ponte Si dopé. Ces rayons, comme attendu, sont supérieurs à ceux correspondant au rayon thermique par le contact solide-solide b_{s-s} , mais pas de manière intense. Les courbes de $\Delta G_{méca}$ calculées par (3.29), sont ajustées en variant $G_{inter} = G_{inter1} = G_{inter2}$. Les valeurs estimées de G_{inter} sont répertoriées dans le Tableau 3.5. Pour la pointe Wollaston, $G_{inter} \sim 100$ nW.K⁻¹, pour la pointe KNT $G_{inter} \sim 10$ nW.K⁻¹ et pour la pointe Si dopé $G_{inter} \sim 1,9$ nW.K⁻¹.

	Ginter			
	Pointe Wollaston	Pointe KNT	Pointe Si	
Verre	60 nW.K ⁻¹		1,80 nW.K ⁻¹	
SiO2	50 nW.K ⁻¹		1,75 nW.K ⁻¹	
ZrO2			1,70 nW.K ⁻¹	
TiO2			1,95 nW.K ⁻¹	
Al2O3 poly		10 nW.K ⁻¹	1,95 nW.K ⁻¹	
Al2O3 mono			1,95 nW.K ⁻¹	
Ge			1,90 nW.K ⁻¹	
Si p++			2,15 nW.K ⁻¹	
Si	140 nW.K ⁻¹		2,30 nW.K ⁻¹	

Tableau 3.5 : Conductance thermique d'interface pointe-eau et eau-échantillon évaluées par (3.29).

À partir de la Figure 3.24, plusieurs conclusions sont déduites :

- pour les pointes Wollaston et KNT, le modèle considérant uniquement un transfert par le ménisque est insuffisant car il ne permet pas d'atteindre des valeurs aussi élevées que les valeurs expérimentales. Un autre mécanisme de transfert est nécessaire en plus.

- pour la pointe Si dopé, le modèle est suffisant et les valeurs expérimentales et calculées sont proches, mais avec des tendances différentes pour les matériaux de fortes conductivité thermique.



Figure 3.24 : Transfert thermique par le contact en fonction du rayon de contact $\Delta G_{méca} = f(b_{ménisque})$ obtenu expérimentalement (traits pleins) et par le modèle (traits en pointillés) en considérant un transfert par le ménisque d'eau uniquement.

c) Transfert partagé entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau

Si on considère un transfert thermique partagé entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau comme schématisé sur la Figure 3.20, la conductance thermique au contact $\Delta G_{méca}$ peut s'exprimer comme :

$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\left(\frac{1}{G_{m\acute{e}nisque}} + \frac{1}{G_{ech_{m\acute{e}nisque}}}\right)} + \frac{1}{\left(\frac{1}{G_{s-s}} + \frac{1}{G_{ech_{s-s}}}\right)}$$
(3.30)

si on dissocie les transferts thermiques dans l'échantillon de chaque mécanisme (modèle 1 de la Figure 3.20). À l'inverse si on attribue une unique et globale conductance thermique dans l'échantillon, $\Delta G_{méca}$ peut s'exprimer comme (modèle 2 de la Figure 3.20) :
$$\Delta G_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\frac{1}{G_{ech}} + (\frac{1}{G_{m\acute{e}nisque} + G_{s-s}})}$$
(3.31)

La Figure 3.25 (a, b et c) présente les courbes expérimentales et celles obtenues par l'équation (3.30), correspondant au modèle 1, pour chaque pointe sur chaque échantillon. La Figure 3.26 (a, b et c) présente les mêmes courbes expérimentales et les courbes du modèle 2 (3.31), pour chaque pointe sur chaque échantillon. On observe qu'aucun des deux modèles ne s'ajuste aux valeurs expérimentales. Pour la pointe Si dopé, les données des modèles sont supérieures aux expérimentales. À l'inverse pour la pointe KNT, les valeurs des modèles sont inférieures. Pour la pointe Wollaston, les modèles sous-estiment pour les échantillons de verre et de SiO₂, et surestiment pour l'échantillon de Si. Lorsque les valeurs du modèle sont supérieures aux valeurs mesurées (pointes Wollaston et Si dopé), l'ajout d'une résistance de contact permet de faire correspondre au mieux les valeurs mesurées et calculées (Figure 3.25 (d et e)) et Figure 3.26 (d et e)). Cette résistance de contact a une valeur différente de précédemment.



Figure 3.25 : Transfert thermique par le contact obtenu expérimentalement (traits pleins) et par le modèle 1 (traits en pointillés) en considérant un transfert thermique partagé entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau.



Chapitre III. Étalonnage de la technique et analyse de la mesure sur des matériaux massifs plans ou structurés en surface

Figure 3.26 : Transfert thermique par le contact obtenu expérimentalement (traits pleins) et par le modèle 2 (traits en pointillés) en considérant un transfert thermique partagé entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau.

Pour conclure sur le transfert par le contact mécanique, les modèles testés correspondent plus ou moins bien selon les pointes considérées :

- pour la pointe Si dopé, les modèles des transferts thermiques par le ménisque et par le contact solidesolide, en ajoutant une résistance de contact, permettent d'obtenir des valeurs assez proches de l'expérience.

- pour la pointe Wollaston, le modèle du transfert thermique par le ménisque uniquement ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales. Le transfert thermique par le contact solide-solide contribue donc de manière significative. Cependant les modèles avec un transfert partagé entre le contact solide-solide et le ménisque apparaissent plus convaincants. L'ajout d'une résistance de contact pour le silicium est nécessaire.

- pour la pointe KNT, aucun des modèles testés ne permet d'expliquer les mesures expérimentales. Les valeurs calculées par les modèles sont systématiquement inférieures à celles mesurées. Nous n'avons pas d'explication évidente à ce résultat. Il est possible que le rayon mécanique soit sous-estimé. En effet d'après la Figure 3.26 (b), les valeurs du modèle 2 pour des rayons supérieurs à 6 nm semblent être de l'ordre de grandeur des mesures expérimentales.

De plus, des hypothèses fortes sur les forces prises en compte dans les différents modèles ont été appliquées. Pour pouvoir dissocier les deux transferts thermiques à partir des valeurs expérimentales, il

est nécessaire de réaliser une étude en fonction de la température de la pointe, ce qui permet d'avoir une situation avec et sans ménisque d'eau. Il est possible ainsi de déterminer précisément la force de capillarité et la force d'adhésion uniquement corrélée au contact solide-solide. Cette étude en température n'a pas été réalisée dans cette thèse et les comparaisons aux différents modèles testés représentent les cas limites afin de voir si des tendances s'en dégagent.

Plusieurs autres hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences observées entre les valeurs des modèles et les mesures :

- L'hypothèse d'un contact unique et continu entre la pointe et la surface de l'échantillon n'est pas exacte. Il existe peut-être des rugosités sur la pointe ou la surface qui induisent des multi contacts en parallèle. Cette hypothèse est abordée dans la section suivante 3.4.
- Le transfert thermique est plus complexe que le modèle considéré. On peut supposer que le modèle proposé par Hoogeboom-Pot *et al.* [57] (voire section 1.3.2.1) corresponde au système pointe-échantillon étudié. Le régime thermique dans l'échantillon serait alors « collectivement diffusif ». Plusieurs transferts balistiques rapprochés induiraient un transfert diffusif. Hoogeboom-Pot *et al.* montrent qu'un tel effet augmente le transfert thermique total par rapport à des sources considérées uniquement balistiques.

Les différentes études menées sur les trois pointes SThM et sur les matériaux à surface plane de différente conductivité thermique montrent que lorsque les mesures sont réalisées sous air ambiant la majorité du transfert se fait par conduction par l'air. Cependant même si le transfert thermique effectué au contact mécanique solide-solide et par le ménisque d'eau est faible, il est suffisant pour être sensible à la conductivité thermique du matériau si celle-ci est faible.

Pour les matériaux de conductivité thermique élevée on a pu voir que le transfert thermique est dominé par les paramètres du contact pointe-échantillon. La suite de ce chapitre est dédiée à l'étude d'un paramètre caractérisant le contact pointe-échantillon : la rugosité de l'échantillon.

3.4 Impact de la rugosité sur la mesure SThM

Comme pour toute méthode de mesure par contact, une surface rugueuse modifie le contact mécanique entre la pointe et la surface en SThM.

Considérons une extrémité de pointe « idéale » de rayon R et non rugueuse comme présentée sur la Figure 3.27. Par rapport à une surface plane (ou très peu rugueuse) sur laquelle le contact est unique et bien défini par le contact de deux surfaces, sur une surface rugueuse l'aire de contact est dans la majorité des cas diminuée et éventuellement due à de multiples points de contact. La Figure 3.27 schématise les rayons de contact sur une surface plane (a) ou rugueuse (b et c). On considère, sur une surface rugueuse, que le premier contact entre la pointe et l'aspérité la plus haute est caractérisé par un rayon de contact minimal et continu (b). Lorsqu'on applique une force entre la pointe et la surface rugueuse (c), les aspérités subissent des déformations élastiques et/ou plastiques [180] et le rayon de contact apparent tient compte des rayons des multi-contacts. Le rayon de contact est alors défini comme le rayon du disque équivalent à l'aire totale de tous les contacts. Dans la majorité des cas, cette aire des multi-contacts est inférieure à celle obtenue sur une surface plane. Il peut exister des types de rugosités de surface plane. Il faut pour cela que les rugosités de la surface et de la pointe soient similaires et s'imbriquent les unes dans les autres.



Figure 3.27 : Schéma du contact entre une pointe SThM et une surface (a) non rugueuse et (b), (c) rugueuse. La situation (b) représente le premier contact entre la pointe et l'aspérité la plus haute. Le contact est alors continu. Lorsqu'une force est appliquée (c), la déformation élastique et/ou plastique des aspérités entraine des multi-contacts.

Les rugosités de surface induisent également une modification du ménisque d'eau entre la pointe et la surface [70]. La connaissance exacte de la forme du ménisque d'eau sur une surface plane ou rugueuse n'est pas évidente car de nombreuses possibilités existent, déterminées notamment par l'hydrophobie des matériaux en contact, la pression, le taux d'humidité et la taille des aspérités (s'il en existe) [111]. Étant donné les matériaux hydrophiles des échantillons et des pointes SThM, les élévations de température de pointes (entre 65 et 90 K) et le taux d'humidité relative faible de l'environnement (~ 35 % dans l'air ambiant et ~ 5 % dans le vide primaire) l'épaisseur du film d'eau est faible et la taille du ménisque entre la pointe et une surface plane est limitée à quelques nanomètres [75]. Dans ces mêmes conditions, l'introduction d'une rugosité de surface entraîne une réduction de l'aire du ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon [70] affectant alors le transfert thermique par ce canal.

L'objectif de ce chapitre est de quantifier, pour chaque pointe SThM de l'étude, l'impact de la topographie de surface sur le transfert thermique afin de la corréler aux variations de conductances thermiques. Pour cela, deux types de topographie de surface ont été pensés et fabriqués : une rugosité aléatoire et une topographie de surface contrôlée et définie par lithographie.

3.4.1 Impact de la rugosité

3.4.1.1 Caractéristiques des échantillons étudiés

Les échantillons ont été fabriqués par le laboratoire Czech Metrology Institute (CMI) et ont pour objectif d'imiter une rugosité de surface aléatoire et arbitraire. Pour cela, un substrat lisse de silicium (1 0 0) a été traité par oxydation anodique [181] permettant d'obtenir une surface rugueuse dont la taille des aspérités peut être contrôlée grâce aux paramètres du procédé d'oxydation anodique. La tension appliquée pendant le traitement produit différente rugosité à l'interface Si/SiO2 et, une fois la couche d'oxyde enlevée, la surface de silicium restante présente des irrégularités de taille variable.

Quatre échantillons de rugosités différentes ont été préparés. Les mesures réalisées par AFM indiquent une rugosité RMS de $\delta Z_{RMS} = 0.5$ nm, 4 nm, 7 nm et 11 nm (Figure 3.28). δZ_{RMS} correspond à la moyenne quadratique du déplacement vertical hors du plan moyen et est défini par (ISO 4287-1997) :

$$\delta Z_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} (z_n - \overline{z})^2}$$
^(3.32)



Figure 3.28 : Images topographiques par AFM, distributions des hauteurs et paramètres de rugosité associés (δZ_{RMS} , T_{ac} et L_{RMS}) pour les quatre échantillons rugueux analysés dans ce travail.

où \bar{z} est la hauteur moyenne du profil. Ces valeurs sont des indications sur la distribution verticale des hauteurs des aspérités. Dans le but d'avoir un paramètre décrivant la distribution dans le plan de la surface, les longueurs d'autocorrélation sont respectivement mesurées $T_{ac} = 38$ nm, 58 nm, 65 nm et 86 nm pour les rugosités δZ_{RMS} 0,5 nm, 4 nm, 7 nm et 11 nm. Cette longueur d'autocorrélation T_{ac} est définie à partir de la fonction d'autocorrélation (ACF) de l'image ajustée à l'aide d'une fonction Gaussienne qui s'exprime comme :

$$f(x) = (\delta Z_{RMS})^2 \exp(-\left(\frac{x}{T_{ac}}\right)^2)$$
(3.33)

Ceci permet de déterminer T_{ac} à partir de l'ajustement et aussi de vérifier δZ_{RMS} . Le détail des calculs pour l'ajustement d'une fonction d'autocorrélation par une fonction Gaussienne est présenté dans l'Annexe 1.

La Figure 3.29 présente les profils des hauteurs mesurées le long de l'axe *x* (indiqué sur les images de la Figure 3.28) à partir desquels on distingue une longueur d'onde (L_{RMS}) évidente sur chaque matériau. Cette répétition démontre que le procédé de fabrication ne permet pas d'obtenir une surface avec une rugosité totalement aléatoire. Les longueurs d'onde moyennes dans le plan *x*-*y* évaluées sont $L_{RMS} = 126$ nm, 137 nm, 214 nm et 215 nm respectivement pour les rugosités δZ_{RMS} 0,5 nm, 4 nm, 7 nm et 11 nm. Tous ces paramètres de rugosité permettent de caractériser précisément la rugosité de chaque échantillon à la fois dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'échantillon. En plus de ces quatre échantillons rugueux, un échantillon non traité de substrat lisse de silicium provenant du même lot est utilisé comme surface plane de référence.

Pour évaluer l'impact d'une telle rugosité de surface sur la mesure SThM, des mesures ponctuelles et des images ont été réalisées dans l'air ambiant et dans le vide primaire avec les trois pointes SThM.



Figure 3.29 : Hauteurs mesurées le long de l'axe x (indiqué sur les images Figure 25) pour les quatre échantillons rugueux.

3.4.1.2 Analyse à partir de mesures ponctuelles

Les mesures ponctuelles permettent de caractériser, lors de l'approche de la pointe SThM sur l'échantillon, le transfert thermique au premier contact mécanique (que l'on suppose unique), puis de suivre son évolution en fonction de la force appliquée entre la pointe et l'échantillon. Le protocole décrit dans la section 3.2.2 a été suivi et ce sont 14 courbes d'approche-retrait qui ont été réalisées et moyennées par échantillons. Entre chaque échantillon rugueux, les mesures ont été vérifiées par trois répétitions sur les échantillons de référence en Si et SiO₂. Les différents signaux représentés correspondent à la moyenne et à l'écart-type calculés à partir des 14 répétitions. La pointe Wollaston a été chauffée par effet Joule de $\overline{\theta} = 70$ K, la pointe KNT de $\overline{\theta} = 65$ K et la pointe Si dopé de $\overline{\theta} = 90$ K. La Figure 3.30 (b) représente l'augmentation de conductance thermique due au transfert thermique par le premier contact mécanique (solide-solide et le ménisque d'eau) entre la pointe SThM et l'échantillon lors de l'approche ($\Delta G_{méca}$). Ces mesures ont été réalisées sous air ambiant et sous vide primaire pour les trois pointes SThM sur les échantillons de différentes rugosités. Les résultats expérimentaux démontrent clairement que plus la rugosité de l'échantillon augmente plus le transfert thermique par le contact mécanique diminue. La diminution maximale est de 95 % pour la pointe Wollaston et de 30 % pour les deux nanopointes. De plus, la dispersion des mesures, évaluée par l'écart-type, augmente avec la rugosité de l'échantillon. Sur une surface non rugueuse, cette dispersion est de 5 % environ quelle que soit la pointe SThM. Sur les surfaces rugueuses, la dispersion s'élève à 30 % environ pour les nanopointes et à plus de 80 % pour la pointe Wollaston considérée.



149 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés



Figure 3.30 : Conductance thermique liée au transfert thermique entre les pointes SThM A. Wollaston, B. KNT et C. Si dopé et les échantillons de différentes rugosités. (a) Transfert global (air, solide-solide et ménisque) $\Delta \bar{G}_{global}$; (b) transfert au contact mécanique (solide-solide et ménisque) $\Delta G_{méca}$. Les schémas représentent le rapport $\frac{\Delta G_{méca}}{\Delta \bar{G}_{global}}c$ est-à-dire le pourcentage de transfert thermique par le contact mécanique par rapport au transfert total.

La Figure 3.30 (a) représente l'augmentation de la conductance thermique due au transfert thermique global entre la pointe et l'échantillon ($\Delta \bar{G}_{global}$), c'est-à-dire par l'air, le contact solide-solide et le ménisque d'eau. Avec l'augmentation de la rugosité de l'échantillon, on observe une diminution de $\Delta \bar{G}_{global}$ d'environ 30 % pour la pointe Wollaston et entre 5 et 10 % pour la pointe KNT. Pour la pointe Si dopé $\Delta \bar{G}_{global}$ reste constant. Cette baisse est le reflet direct de la baisse de transfert par le contact mécanique. En effet, pour la pointe Wollaston utilisée, on a pu évaluer que le transfert thermique assuré par le contact mécanique (solide-solide et ménisque d'eau) sur une surface plane représente 30 % du transfert global. Or, sur des échantillons rugueux, ce transfert thermique par le contact mécanique diminue jusqu'à 95 %, ce qui engendre une baisse sur le transfert global de 30 % au maximum. Sur l'échantillon le plus rugueux, le transfert thermique par le contact mécanique ne représente plus que 2 % du transfert global. De manière différente, pour la pointe Si dopé, le transfert thermique par le contact mécanique représente moins d'un pourcent du transfert global sur une surface plane. Par conséquent, bien que le transfert thermique par le contact mécanique diminue avec l'augmentation de la rugosité, cette baisse n'a pas vraiment d'effet visible sur le transfert global mesuré.



Figure 3.31 : Augmentation de la conductance thermique liée au transfert thermique par le premier contact mécanique lors d'une approche de la pointe (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé sur les échantillons rugueux en fonction de la force d'adhésion (F_{ad}) dans l'air.

La pointe KNT, ayant des dimensions intermédiaires à celles des pointes Wollaston et Si dopé, présente un comportement intermédiaire. C'est-à-dire que sur une surface plane, environ 16 % du transfert total est effectué au niveau du contact mécanique, avec l'augmentation de la rugosité ce transfert diminue jusqu'à 30 % ce qui engendre une baisse de 10 % sur le signal global mesuré. Il en résulte alors que le pourcentage du transfert réalisé au contact mécanique est de 12 %.

3.4.1.3 Discussion



Figure 3.32 : Schéma représentant les multi-contacts entre le filament de platine rhodié d'une pointe Wollaston et une surface (a) plane et (b) rugueuse.

Ces résultats sur le transfert thermique par le premier contact lors d'une courbe d'approche de la pointe SThM sur l'échantillon montrent que la rugosité de surface entraine une baisse du transfert thermique au contact présumant une diminution de la surface de contact pointe-échantillon. Les mesures des forces d'adhésion concordent avec ce constat. En effet, la Figure 3.31, qui présente $\Delta G_{méca}$ en fonction de la valeur moyenne de la force d'adhésion (Fad) mesurée pour les trois pointes SThM, montre nettement une diminution des forces d'adhésion lorsque la rugosité de surface de l'échantillon augmente. Les forces d'adhésion diminuent respectivement jusqu'à 97 %, 30 % et 50 % environ pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. On a donc bien une corrélation entre la qualité du contact pointe-échantillon et le transfert thermique au contact. La rugosité de l'échantillon détériore considérablement la qualité du contact pointe-échantillon et de ce fait le transfert thermique lié au contact mécanique. Cet effet semble d'autant plus marqué pour la micropointe Wollaston, ce qui peut être expliqué par la rugosité propre du filament de platine rhodié. Comme le schématise la Figure 3.32, sur un échantillon plan la surface de contact pointe-échantillon est réalisée par une multitude de petits contacts, tandis que sur un échantillon avec une surface rugueuse, le nombre de multi-contacts va diminuer entrainant une diminution importante de l'aire de contact totale. Les nanopointes, ayant des dimensions et des rugosités inférieures, sont moins impactées par la rugosité de la surface de l'échantillon.

Modèle mécanique de Rabinovich et al. [70][182]

Dans la suite, on néglige la présence possible de ménisque d'eau. Dans le but d'évaluer des paramètres géométriques du contact, comme le rayon de contact, le modèle mécanique de Rabinovich *et al.* [70][182] qui exprime la force d'adhésion entre une sphère et une surface rugueuse est considéré. Ce modèle prend en compte une surface rugueuse avec des aspérités hémisphériques de rayon *r* identiques et répétées de longueur d'onde L_{RMS} (Figure 3.33). Le rayon *r* est relié à la rugosité RMS δZ_{RMS} de la surface par :

$$r = 0.0172. L_{RMS}^2 / \delta Z_{RMS} \tag{3.34}$$

et l'extrémité de la pointe SThM est représentée par une sphère de rayon *R*. La force d'adhésion s'exprime alors comme :



Figure 3.33 : Schéma du modèle de Rabinovich [182] pour lequel la surface rugueuse est déterminée par des aspérités hémisphériques de rayon r identiques et répétées de longueur d'onde L_{RMS}.

$$F_{ad-rugueux} = \frac{A_{H}.R}{6.H_0^2} \left[\frac{1}{1+58,14.R}.\frac{\delta Z_{RMS}}{L_{RMS}^2} + \frac{1}{\left(1+1,817.\frac{\delta Z_{RMS}}{H_0}\right)^2} \right]$$
(3.35)

avec $A_H \sim 2,65 \ 10^{-19}$ J [183] la constante de Hamaker, *R* le rayon de courbure de la pointe, $H_0 = 0,3$ nm [182] la distance minimale de séparation entre l'extrémité de la pointe et l'aspérité de la surface. La Figure 3.34 présente, pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé, selon ce modèle, les variations des forces d'adhésion en fonction du rayon de la pointe SThM pour chaque échantillon rugueux et non rugueux (à partir des paramètres de rugosité donnés de la Figure 3.28). Pour l'échantillon non rugueux, c'est-à-dire lorsque $\delta Z_{RMS} \rightarrow 0$ et $L_{RMS} \rightarrow 0$, la force d'adhésion s'exprime comme $F_{ad-plat} = \frac{A_H.R}{6.H_0^2}$. En plus des modèles, la Figure 3.34 présente les valeurs expérimentales des forces d'adhésion positionnées sur les courbes du modèle théorique.

Le rayon moyen de l'extrémité de chaque pointe déduit du modèle à partir des valeurs expérimentales de F_{ad} est $R = 9,1 \pm 2,0$ nm pour la pointe Si dopé et $R = 6,4 \pm 0,5$ nm pour la pointe KNT. Pour la pointe en Si dopé, la valeur déterminée est en accord avec celle communément considérée de 10 nm environ. Par contre pour la pointe KNT le rayon estimé est faible par rapport à la dimension annoncée de 50 nm environ par le fabricant. Cette différence pourrait se comprendre si on considérait que le contact se fait via une aspérité du film métallique de la pointe. Pour la pointe SThM Wollaston, le rayon considéré est le rayon effectif (R_e) calculé à partir de la moyenne géométrique des deux rayons formant l'ellipse R_a et R_b tel que $R_e = \sqrt{R_a R_b}$. Connaissant la largeur du filament de platine rhodié (~ 2,5 µm), on borne la valeur de R_a à 1 µm mais cette dernière est certainement bien plus faible si on considère une rugosité du filament ou une contamination. Le rayon effectif moyen déterminé par le modèle de Rabinovich est de $R_e = 461 \pm 445$ nm environ, mais les valeurs sont très dispersées. Cette dispersion peut être encore une fois interprétée comme un effet de l'influence de la rugosité du filament de platine rhodié et/ou de la surface qui modifie fortement la géométrie et les dimensions de la surface de contact.

Configuration	Sphère-plan	Sphère-sphère	
Rayon de contact à zéro force appliquée b_0	$b_0^{DMT} = \sqrt[3]{\frac{R}{E^*}}F_{ad}$	$b_0^{DMT} = \sqrt[3]{\frac{1}{E^*} \frac{R.r}{R+r}} F_{ad}$	

Tableau 3.6 : Rayon de contact à zéro force appliquée évalué par le modèle DMT pour une configuration sphère-plan et une configuration sphère-sphère.



Figure 3.34 : Variation de la force d'adhésion en fonction du rayon R (ou rayon effectif R_e) de l'extrémité de la pointe SThM (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé selon le modèle de Rabinovich [182] pour les quatre échantillons rugueux et l'échantillon non rugueux (lignes). Les points représentent les mesures des forces d'adhésion positionnées sur les courbes théoriques.

À partir des forces d'adhésion (F_{ad}) et des rayons (R ou R_e) estimés de l'extrémité des pointes SThM, on évalue les rayons de contact lorsqu'aucune force n'est appliquée (b_0) en adaptant le modèle DMT sphère-plan à un modèle sphère-sphère pour les surfaces rugueuses (Tableau 3.6). La Figure 3.35 présente pour les pointes (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé le rayon de contact (b_0) estimé en fonction de la force d'adhésion mesurée pour les échantillons rugueux et non rugueux. Pour l'échantillon peu rugueux ($\delta Z_{RMS} = 0.5$ nm), les deux modèles ont été appliqués (configurations sphère/plan et sphère/sphère). Pour les deux nanopointes, les deux points se superposent, par contre pour la pointe Wollaston, une nette différence est observée et la configuration sphère/plan parait plus adaptée car les points sont alors alignés.

Il apparaît que pour la pointe Wollaston utilisée, le rayon de contact sur une surface plane est de 10-15 nm environ et diminue jusqu'à moins de 1 nm pour la surface la plus rugueuse, soit une diminution de 95 % environ. Pour la pointe KNT, la diminution du rayon de contact est de 17 % environ, passant d'un rayon de contact de l'ordre de 0,7 nm pour une surface plane ou peu rugueuse à un rayon de contact de 0,5 nm pour une surface très rugueuse. Enfin la pointe Si dopé montre une diminution de quasiment 40 % entre un rayon de contact maximal autour de 0,8 nm et un rayon de contact minimal de 0,5 nm.

À partir de la correspondance effectuée entre la force d'adhésion (F_{ad}) et le rayon de contact b_0 , la conductance thermique due au transfert thermique par le premier contact mécanique (solide-solide et le ménisque d'eau) entre la pointe SThM et l'échantillon lors de l'approche ($\Delta G_{méca}$) est tracée en fonction du rayon de contact b_0 (Figure 3.36). Il apparaît alors que pour la micropointe Wollaston $\Delta G_{méca}$ est proportionnel à $b_0^{1,2}$, pour la nanopointe KNT $\Delta G_{m\acute{e}ca}$ est proportionnel à $b_0^{1,7}$ et pour la nanopointe Si dopé, $\Delta G_{m\acute{e}ca}$ est proportionnel à $b_0^{1,1}$. On sait que lorsque $\Delta G_{m\acute{e}ca} \propto b_0$ le transfert thermique est diffusif, et que pour un transfert balistique $\Delta G_{m\acute{e}ca} \propto {b_0}^2$. Pour les trois pointes SThM les exposants sont compris entre 1 et 2, ce qui laisserait penser comme précédemment à un transfert thermique partagé entre un transfert diffusif et balistique ou à une forte dépendance à la conductance de surface (Kapitza). Il faut quand même noter que les rayons de contact déterminés pour les trois pointes sont faibles et largement inférieurs au libre parcours moyen du silicium (autour de 250 nm), ce qui ne permettrait pas de transfert purement diffusif par le contact solide-solide. On peut supposer que la couche d'oxyde présente en surface de l'échantillon rugueux et probablement sur les éléments résistifs des pointes également ajoutent des résistances d'interfaces. Il faut également nuancer le rayon de contact estimé car plusieurs biais de calcul peuvent intervenir et modifier la valeur, notamment la définition et l'estimation des rayons de l'extrémité de la pointe et des aspérités de la surface rugueuse. De plus, les modèles mécaniques considérés ne prennent en compte que les propriétés mécaniques des matériaux solides, c'est-à-dire que le ménisque d'eau et son rayon de contact ne sont pas considérés.



Figure 3.35 : Variation du rayon de contact à zéro force appliquée (b₀) selon la force d'adhésion (F_{ad}) pour les échantillons rugueux et non rugueux pour les pointes SThM (a) Wollaston (b) KNT et (c) Si dopé. Les carrés avec le fond noir ont été calculé par le modèle de la configuration sphère/plan.

L'influence de la rugosité sur les mesures ponctuelles SThM, peut également être étudiée via le signal thermique en fonction de la force normale appliquée entre la pointe et l'échantillon (*F*). Comme le montre la Figure 3.27 (c), on suppose que lorsqu'une force normale est appliquée entre la pointe et une surface rugueuse, on obtient des multi-contacts. L'aire de contact est donc composée de plusieurs îlots.

La Figure 3.37 présente pour les trois pointes SThM ((A) Wollaston, (B) KNT et (C) Si dopé) les variations de la conductance thermique liée au transfert par le contact mécanique (solide-solide et ménisque d'eau) pointe-échantillon $\Delta G_{méca}$ en fonction de la force appliquée (*F*), mesurées dans l'air ambiant (Figure 3.37 (a)) et dans le vide primaire (Figure 3.37 (b)) sur les 5 échantillons rugueux. Pour rappel, chaque courbe est la moyenne de 14 réalisations et la dispersion représentée correspond à l'écart-type. Pour les nanopointes, on observe sur les échantillons rugueux que le nombre de 14 répétitions ne suffit pas à moyenner suffisamment le signal pour le lisser contrairement à la pointe Wollaston (pour laquelle le signal moyen est lisse). Pour les trois pointes SThM étudiées, il apparait clairement que plus la force appliquée entre la pointe et l'échantillon est importante plus le transfert thermique augmente et donc $\Delta G_{méca}$ augmente. Cependant pour la pointe KNT, l'augmentation est beaucoup moins prononcée que pour les pointes Wollaston et Si dopé.

Pour les deux nanopointes, les mesures de $\Delta G_{méca}$ obtenues sur les quatre échantillons rugueux sont quasiment similaires et inférieures au signal de $\Delta G_{méca}$ sur l'échantillon non rugueux. Pour la pointe Wollaston, les signaux obtenus sur chaque échantillon sont bien distincts les uns des autres et plus la rugosité de l'échantillon augmente, plus le signal baisse, excepté pour l'échantillon peu rugueux (δZ_{RMS} = 0,5 nm) qui présente un signal thermique supérieur à celui mesuré sur la surface plane.



Figure 3.36 : Variation de la conductance thermique liée au transfert thermique par le premier contact mécanique pour les pointes (a) Wollaston (b) KNT et (c) Si dopé sur les échantillons rugueux en fonction du rayon de contact bo.

 $154 \\ \label{eq:cette} Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf \\ @ [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés \\ \end{tabular}$

Chapitre III. Étalonnage de la technique et analyse de la mesure sur des matériaux massifs plans ou structurés en surface



Figure 3.37 : Conductances thermiques liées au transfert thermique par le contact mécanique $\Delta G_{méca}$ en fonction de la force appliquée (F) entre les pointes (A) Wollaston, (B) KNT et (C) Si dopé et les échantillons rugueux mesurées dans (a) l'air ambiant et (b) le vide primaire.

Ce résultat pourrait s'expliquer en considérant que les rugosités de la pointe et de la surface de l'échantillon sont du même ordre de grandeur et complémentaires. La surface de contact est alors supérieure à celle obtenue sur un échantillon plan et le transfert thermique est plus efficace. Ces résultats indiquent également que la micropointe Wollaston utilisée est plus sensible et apte à distinguer les différentes rugosités de surface que les deux nanopointes pour lesquelles les signaux moyens de $\Delta G_{méca}$ sur les quatre échantillons rugueux sont quasiment similaires et ne présentent pas de tendance selon la rugosité de surface. De manière similaire sur les trois pointes SThM étudiées, plus la rugosité de l'échantillon augmente plus la dispersion de la conductance thermique augmente (jusqu'à 70 % par rapport au signal moyen).

Dans l'Annexe 2, les courbes de la Figure 3.37 sont tracées mais cette fois-ci, sur une même figure on retrouve les courbes réalisées sur un même échantillon dans l'air ambiant et dans le vide primaire. Pour la pointe Wollaston, les courbes réalisées sous air ou sous vide sur les trois échantillons les plus rugueux sont similaires et presque superposées. En revanche pour les mesures réalisées sur l'échantillon non rugueux, il y a un écart constant entre la courbe sous air ambiant et celle sous vide primaire. Pour l'échantillon peu rugueux ($\delta Z_{RMS} = 0.5$ nm) il est plus compliqué de conclure car il semble y avoir eu un problème lors de la réalisation des mesures sur cet échantillon sous vide primaire. Pour la pointe KNT, sur tous les échantillons il y a un écart entre les mesures réalisées sous vide primaire et sous air ambiant mais toutes les courbes présentent la même évolution en fonction de la force appliquée. Cet écart est attribué à la différence du profil de température de l'extrémité de la pointe lorsqu'elle est dans l'air ambiant ou sous vide primaire. Enfin pour la pointe Si dopé, lors du premier contact les valeurs mesurées dans l'air et dans le vide sont quasiment similaires mais ensuite l'augmentation de $\Delta G_{méca}$ en fonction

de la force est bien plus importante pour les mesures réalisées sous air ambiant. Ce transfert thermique plus efficace dans l'air que dans le vide pour la pointe Si dopé est probablement lié au transfert thermique entre le levier et la surface de l'échantillon.

Premier modèle : Gotsmann et al. [112]

Dans la littérature différents modèles discutent de la dépendance de la conductance thermique à la force appliquée pour des multi-contacts. Gotsmann *et al.* [112] propose un modèle où la force est linéaire à la conductance thermique de contact à l'interface pointe-échantillon ($G_{contact}$) :

$$G_{contact} = mF \tag{3.36}$$

Le système est composé de la résistance thermique de de contact $(R_{contact} = \frac{1}{G_{contact}})$ en série avec la résistance thermique dans l'échantillon $(R_{ech} = \frac{1}{G_{ech}})$ et Gotsmann fait l'hypothèse que seule la résistance thermique de contact dépend de la force ce qui peut se traduire par :

$$\Delta R_{m\acute{e}ca} = \frac{1}{\Delta G_{m\acute{e}ca}} = \frac{1}{G_{contact}} + \frac{1}{G_{ech}} = \frac{1}{mF} + \frac{1}{G_{ech}}$$
(3.37)

m se calcule donc en fonction de la pente de $\Delta R_{méca} = f(1/F)$ comme :

$$m = \left(-F^2 \left(\frac{\partial \Delta R_{m\acute{e}ca}}{\partial F}\right)\right)^{-1} \tag{3.38}$$

Les valeurs expérimentales de m varient énormément pour les faibles forces, mais se stabilisent et deviennent constantes une fois le contact bien établi. Cela montre que pour les premiers contacts, lorsque les forces appliquées sont faibles, la conductance thermique de l'interface ne varie pas de manière linéaire avec la force et le modèle de Gotsmann ne s'applique pas.

La Figure 3.39 présente les valeurs expérimentales de *m*, lorsqu'elles sont constantes, déterminées pour chaque pointe sur chaque échantillon dans l'air ambiant et dans le vide primaire à partir des courbes de la Figure 3.37. Pour la pointe Wollaston, le point entouré correspond à la courbe qui est supposée erronée. Il y a grossièrement un ordre de grandeur entre les valeurs de *m* de chaque pointe et plus la taille de la pointe diminue, plus *m* diminue. Pour chaque pointe, *m* est plus élevé sur l'échantillon non rugueux (et sur celui peu rugueux pour la Wollaston) que sur les échantillons rugueux. Pour les pointes Wollaston et KNT, les valeurs de *m* mesurées dans l'air et dans le vide sont quasiment identiques ce qui correspond à ce qui a été observé précédemment sur les courbes de l'Annexe 2 pour lesquelles les pentes sont similaires. Pour la pointe Si dopé, les valeurs de *m* mesurées dans l'air ambiant sont supérieures à celles mesurées dans le vide. Dans l'étude de Gotsmann, la pointe utilisée est une pointe avec des dimensions similaires à celles de la pointe Si dopé que nous utilisons et les valeurs de *m* trouvées varient de 0,02 W.K⁻¹.N⁻¹ à 1,8 W.K⁻¹.N⁻¹ selon la taille des contacts considérés. Pour un contact à l'échelle atomique, la valeur de *m* est de 1,8 \pm 0.6 W.K⁻¹.N⁻¹, et pour un contact plus grand d'un diamètre de 1,5 nm, m = 0,02 W.K⁻¹.N⁻¹. Nos valeurs expérimentales concordent avec celles déterminées par Gotsmann.



Figure 3.38 : Résistance thermique du contact $\Delta R_{méca}$, résistance thermique d'interface $R_{contact}$ et résistance thermique dans l'échantillon R_{ech} tel que $\Delta R_{méca} = R_{contact} + R_{ech}$ pour les trois pointes SThM utilisées sur les échantillons non rugueux et rugueux pour des mesures sous vide primaire.



Figure 3.39 : Valeur de m déterminée par le modèle de Gotsmann [112] pour les trois pointes SThM (a) Wollaston, (b) KNT et (c) SI dopé sur les échantillons non rugueux et rugueux dans l'air ambiant et dans le vide primaire.

À partir de la valeur de *m*, l'équation (3.36) permet de déterminer $R_{contact} = \frac{1}{G_{contact}}$ puis $R_{ech} = \frac{1}{G_{ech}} = \Delta R_{méca} - R_{contact}$. La Figure 3.38 représente $\Delta R_{méca}$, $R_{contact}$ et R_{ech} en fonction du nombre de contacts (*N*) (équation (3.39)) pour chaque pointe sur chaque échantillon lors des mesures sous vide primaire. La résistance thermique dans l'échantillon R_{ech} reste relativement constante quel que soit le nombre de contacts (ou la force appliquée) : $R_{ech} \sim 2,5 \, 10^5$ K.W⁻¹ pour la pointe Wollaston, $R_{ech} \sim 0,05 \, 10^9$ K.W⁻¹ pour la pointe KNT et $R_{ech} \sim 0,2 \, 10^9$ K.W⁻¹ pour la pointe Si dopé. Seule la résistance thermique de contact $R_{contact}$ varie avec *N*. Pour l'échantillon non rugueux et peu rugueux, la résistance dominante est la résistance dans l'échantillon, alors que pour les échantillons rugueux, les résistances thermiques sont soit similaires, soit dominées par la résistance de contact. Ces résultats mettent en avant à nouveau que les pointes SThM sont sensibles à l'état de surface et que le signal mesuré peut être dominé par la résistance thermique de contact à l'interface pointe-échantillon. Cette résistance est d'autant plus grande que la surface est rugueuse.

Gotsmann *et al.* [112] considèrent que la conductance thermique d'interface est la somme de multicontacts atomiques dont la force et la conductance thermique entre deux atomes de chaque surface en contact est constante. Plus la force entre les deux matériaux augmente, plus le nombre de contacts augmente. La force peut donc s'exprimer comme :

$$F = N. \langle F_{atom} \rangle \tag{3.39}$$

avec *N* le nombre de contacts atome-atome et $\langle F_{atom} \rangle = 0,02$. E/ρ_s la force moyenne entre deux atomes qui dépend du module d'Young *E* et de la densité surfacique d'atomes ρ_s . La densité surfacique d'atomes pris en compte est la moyenne des densités surfaciques des deux matériaux en contact (soit Si/Si, Si/Pd ou Si/Pt). Pour chaque matériau, la surface considérée est le plan (1 0 0). Ces trois matériaux ayant une structure cristalline cubique face centrée (CFC),la densité surfacique du plan (1 0 0) est égale à $\rho_{1 0 0} = 2/a_m^2$, a_m étant le paramètre de maille.

À partir de l'équation (3.39) et des paramètres récapitulés dans le Tableau 3.7, on évalue le nombre de contacts atomiques (*N*), présenté sur la Figure 3.38. Le nombre de contact varie d'environ 0 à 2300 pour la pointe Wollaston, de 10 à 60 pour la pointe KNT et de 100 à 200 pour la pointe Si dopé. Ce modèle de Gotsmann décrit l'évolution de la conductance thermique de contact en fonction du nombre de contacts lié à une variation de force mais ne prend pas en compte comme paramètre du modèle la rugosité de la surface. Pour une même force appliquée, on a donc un nombre similaire de contacts atomiques quel que soit l'état de surface.

	Si	Pd	Pt
a_m	0,543 nm	0,389 nm	0,392 nm
ρ_{100}	6,78 10 ¹⁸ atomes.m ⁻²	1,32 10 ¹⁹ atomes.m ⁻²	1,30 10 ¹⁹ atomes.m ⁻²
E	150 GPa	120 GPa	165 GPa
$\langle F_{atom} \rangle$	0,44 nN	0,18 nN	0,25 nN

Tableau 3.7 : Paramètre de maille a_m (source : https://periodictable.com/Properties/A/LatticeConstants.html), densité surfacique d'atomes dans le plan (1 0 0) ρ_{100} , module de Young E et force entre deux atomes $\langle F_{atom} \rangle$ pour les trois pointes SThM.

Second modèle : Majumdar et al. [113][180]

Un second modèle de la littérature, proposé par Majumdar *et al.* [113][180], décrit la variation de la conductance thermique entre deux surfaces rugueuses selon la force de contact et la rugosité des surfaces. Cette dernière est décrite par une fonction fractale pour laquelle on peut déterminer la dimension fractale surfacique (D_s). À partir de cette valeur, on établit la dimension fractale linéaire du contour des multi-contacts comme étant $d_l = D_s - 1$, valeur qui est comprise entre 1 et 2 [184]. Majumdar démontre alors que la conductance thermique au contact en fonction de la force suit une loi de puissance tel que $\Delta G_{méca} \propto F^p$ et que l'exposant *p* est égal à :

$$p = \eta \, \frac{d_l}{2} \tag{3.40}$$

avec $\eta = 1$ ou 1,33 selon le type de déformation du contact. Pour une déformation plastique $\eta = 1$ et pour une déformation élastique $\eta = 1,33$ [180]. Les exposants p évalués par l'ajustement des courbes expérimentales de la Figure 3.37 par une loi de puissance $\Delta G_{méca} \propto F^p$ sont présentés Figure 3.40 pour chaque pointe sur les cinq échantillons dans l'air ambiant et dans le vide primaire. Ces résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas de tendance évidente de la variation de p en fonction de la rugosité RMS mesurée de la surface. Les valeurs de p pour chaque échantillon sont très proches et l'exposant moyen calculé est respectivement $p = 0,63 \pm 0,11$, $p = 0,47 \pm 0,13$ et $p = 0,60 \pm 0,06$ pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. Les dimensions fractales surfaciques (D_s) mesurées sur les quatre échantillons rugueux à partir d'images topographiques (de surface $3x3 \ \mu m^2$) sont égales respectivement à $D_s = 2,48$; 2,31; 2,37 et 2,33 pour les rugosités $\delta Z_{RMS} = 0,5$ nm ; 4 nm ; 7 nm et 11 nm, ce qui équivaut à $d_l = 1,48$; 1,31; 1,37 et 1,33. Il apparait alors que, de la même manière que pour les valeurs de p, il n'y a pas de tendance dans la variation de d_l en fonction de la rugosité RMS mesurée. Comme prévu par le modèle de Majumdar, les valeurs de p sont proportionnelles à $d_l/2$ (équation (3.40)). On peut supposer que les différences de rugosité d'un échantillon à un autre sont trop faibles et ne sont pas traduites par le modèle de Majumdar.



Figure 3.40 : Exposant p évalué à partir de l'ajustement des courbes expérimentales de la Figure 3.37 par une loi de puissance tel que $\Delta G_{méca} \propto F^p$.

La description d'une surface rugueuse par une fonction fractale permet également d'estimer le nombre de contacts mécaniques entre deux surfaces rugueuses et l'aire de contact [184]. Le nombre de contacts dont l'aire A est supérieure à l'aire A_{min} suit une loi de puissance de la forme :

$$N(A > A_{min}) = \left(\frac{A_{max}}{A_{min}}\right)^{\frac{d_l}{2}}$$
(3.41)

avec A_{max} l'aire maximale du plus gros contact (qui est supposé unique).

La densité de probabilité de la loi de distribution des contacts n(A) s'obtient directement en dérivant la loi de distribution précédente (3.41) :

$$n(A_{min}) = -\frac{dN}{dA_{min}} = \frac{d_l}{2} \frac{A_{max}^{\frac{d_l}{2}}}{A_{min}^{-(\frac{d_l}{2}+1)}}$$
(3.42)

Enfin, à partir de l'équation (3.42) il est possible de déterminer l'aire totale réelle de contact due aux multi-contacts comme :

$$A_{tot} = \int_{0}^{A_{max}} n(A_{min}) \cdot A_{min} \cdot dA_{min} = \frac{d_l}{2 - d_l} A_{max}$$
(3.43)

Dans le cadre de notre étude, on choisit comme aire minimale (Amin), l'aire circulaire estimée au premier contact lorsqu'aucune force n'est appliquée lors d'une approche de la pointe sur l'échantillon : $A_{min} = \pi b_0^2$ avec les valeurs de b_0 déterminés Figure 3.35. L'aire maximale du plus gros contact (A_{max}) n'est pas connue directement mais on suppose qu'elle est proportionnelle à A_{min} et s'exprime donc comme $A_{max} = i.A_{min}$. Enfin on détermine un rayon équivalent du contact total tel que $A_{tot} = N.A = \pi.b_{eq}^2$. La Figure 3.41 présente le nombre de contacts (N) et le rayon équivalent b_{eq} de l'aire totale des multi-contacts en fonction de *i*, le rapport de l'aire du plus petit et du plus grand contact. Comme attendu, les valeurs de N et de b_{eq} évaluées sur l'échantillon non rugueux et le moins rugueux sont supérieures à celles déterminées sur les échantillons rugueux. Pour *i* variant de 1 à 1000, le nombre de contacts N varie de 1 à 180 environ sur les échantillons plans et peu rugueux et de 1 à 100 environ sur les échantillons rugueux. Il équivaut alors pour la pointe Wollaston un rayon de contact équivalent b_{eq} variant de quelques nm jusqu'à environ 600 nm sur les échantillon non rugueux ou peu rugueux et allant jusqu'à 100 nm sur les échantillons rugueux. Pour les nanopointes et pour un rapport de i = 1000, les rayons équivalents b_{ea} sur l'échantillon non rugueux varient jusqu'à 30-40 nm et jusqu'à 20-25 nm pour les échantillons rugueux. Étant donné le système étudié, le rapport $i = \frac{A_{max}}{A_{min}} = 1000$ peut paraître surévalué. Si on considère un rapport plus faible, par exemple de i = 10, le nombre de contacts

est alors égal à $N \sim 5$ et les rayons équivalents sont respectivement de l'ordre de 70 nm et 10 nm pour la pointe Wollaston sur les échantillons non ou peu rugueux et les échantillons rugueux. Pour les nanopointes, b_{eq} varie de 2 à 4 nm environ si i = 10.

Commentaire sur les résultats des modèles

Les deux modèles testés pour évaluer le nombre de contacts montrent des résultats différents mais cela s'explique par la définition du contact pour chaque modèle. Dans le modèle de Gotsmann *et al.* [112], le contact unique correspond à un contact atomique. Dans le modèle de Majumdar *et al.* [113][180], le contact unique équivaut à l'aire de contact lors du premier contact entre la pointe et l'échantillon. Il est donc considérablement plus grand. Il est alors attendu que le nombre de contacts évalué par le modèle

de Gotsmann soit supérieur à celui évalué par le modèle de Majumdar. C'est ce qu'on trouve avec grossièrement un ordre de grandeur de différence entre le nombre de contacts déterminé par le modèle de Gotsmann et celui déterminé par le modèle de Majumdar. Le modèle de Gotsmann pourrait être correct pour les nanopointes mais paraît moins raisonnable pour la pointe Wollaston.



Figure 3.41 : Évolution du nombre de contacts (N) et du rayon équivalent (b_{eq}) de l'aire de contact totale des multi-contacts en fonction du rapport $i = \frac{A_{max}}{A_{min}}$ pour les trois pointes SThM étudiées.

L'étude du transfert thermique lors de mesures ponctuelles entre les pointes SThM et les échantillons de silicium plan ou rugueux montre une nette diminution de la conductance thermique au contact sur les échantillons rugueux. Cette variation du transfert thermique est corrélée au contact mécanique entre la pointe et la surface. Sur un échantillon rugueux, la surface de contact totale est composée de la somme des surfaces des multi-contacts et est dans la majorité des cas inférieure à celle sur un échantillon plan. La diminution de l'aire de contact et la constriction du flux thermique dans les aspérités entrainent une diminution du transfert thermique via l'interface et une augmentation de la résistance thermique d'interface, ce qui détériore considérablement le transfert thermique.

La suite de l'étude s'attache à comparer ces résultats obtenus à partir de mesures localisées et ponctuelles à ceux obtenus à partir d'images thermiques.

3.4.1.4 Analyses à partir d'images

Sur les mêmes échantillons de silicium rugueux que ceux étudiés dans la section précédente, des images de surfaces de tailles variables ont été réalisées sous air ambiant et sous vide primaire. Lors de la réalisation d'une image, la force appliquée entre la pointe et l'échantillon est constante et a été fixée à environ 500 nN pour la pointe Wollaston, 10 nN pour la pointe KNT et 70 nN pour la pointe Si dopé. Une attention particulière a été portée au temps d'acquisition de chaque pixel de l'image de sorte qu'il corresponde à environ 5 fois le temps de réponse thermique de la pointe (tel que défini dans le chapitre II). Le nombre et la taille des pixels par image est variable. L'ensemble des images thermiques et topographiques ainsi que les paramètres d'acquisition sont présentés dans l'Annexe 3. Le signal thermique par le contact mécanique lorsque la pointe est en contact sur l'échantillon. Pour chaque image thermique la valeur moyenne ($\Delta G_{méca}$)_{moy} et la dispersion RMS (RMS_{ΔG}), telle que déterminée par l'équation (3.32), sont calculées. Sur les images topographiques, la rugosité mesurée avec la pointe SThM est également indiquée (RMS_{Topo}).



Chapitre III. Étalonnage de la technique et analyse de la mesure sur des matériaux massifs plans ou structurés en surface

Figure 3.42 : Images du signal thermique $(\Delta G_{méca})_{moy}$ mesuré dans le vide primaire sur les échantillons rugueux sur une surface de 1x1 µm² pour les nanopointes et de 3x3 µm² pour la micropointe. $(\Delta G_{méca})_{moy}$ représente le signal moyen de l'image et RMS $_{\Delta G}$ la dispersion de ce signal moyen.

La Figure 3.42 présente uniquement les images thermiques obtenues sous vide primaire sur des surfaces de 1 x 1 μ m² pour les nanopointes et de 3 x 3 μ m² pour la micropointe. Pour les trois pointes SThM étudiées et dans les deux environnements considérés (air ambiant et vide primaire), on observe une nette corrélation entre les images topographiques et thermiques. La conductance thermique est d'autant plus faible que la rugosité est élevée.

La Figure 3.43 présente pour chaque pointe SThM le signal thermique moyen $(\Delta G_{méca})_{moy}$ calculé sur chaque image de l'Annexe 3 sur les différents échantillons rugueux. Ces résultats montrent, comme pour les mesures ponctuelles, une nette baisse de la conductance thermique avec l'augmentation de la rugosité de l'échantillon. On observe que dans ces conditions expérimentales, c'est-à-dire lorsqu'on travaille à force constante et que le contact est bien établi, la diminution de $(\Delta G_{méca})_{moy}$ en fonction de la rugosité varie de manière linéaire. Ce résultat est différent de ce qui a été observé lors du premier contact pointeéchantillon lors des mesures ponctuelles : la diminution de $\Delta G_{méca}$ en fonction de la rugosité varie bien plus rapidement (Figure 3.30) lors de mesures ponctuelles. Cependant la baisse totale observée est similaire, ou légèrement supérieure, à celle estimée sur les mesures ponctuelles : jusqu'à 90 % pour la pointe Wollaston, 40 % pour la pointe KNT et 60 % pour la pointe Si dopé.



Figure 3.43 : Valeur moyenne de la conductance thermique $(\Delta G_{méca})_{moy}$ mesurée sur des images de différentes surfaces dans l'air ambiant et dans le vide primaire sur les échantillons rugueux pour les pointes (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé.

Il apparaît également que plus la rugosité augmente, plus la dispersion de $(\Delta G_{méca})_{moy}$ augmente. Ces résultats sont équivalents quelle que soit la taille de l'image. Les conclusions sont donc similaires à celles obtenues lors des mesures ponctuelles : on peut suggérer que l'augmentation de la rugosité entraine une diminution du contact entre la pointe et l'échantillon et donc une baisse du transfert thermique par le contact.

On observe par contre que les valeurs de $(\Delta G_{méca})_{moy}$ mesurées sous vide sont plus élevées que celles mesurées sous air ambiant sur la surface non rugueuse et la surface faiblement rugueuse $(\delta Z_{RMS} = 0.5 \text{ nm})$. Puis, plus la rugosité augmente plus l'écart diminue entre les mesures réalisées sous vide primaire et sous air ambiant. Ces résultats expérimentaux sont actuellement mal compris et difficilement interprétables. La différence du profil thermique à l'extrémité de la pointe SThM lorsqu'elle est dans l'air ambiant ou bien dans le vide primaire peut expliquer l'écart de $(\Delta G_{méca})_{moy}$ mais ne suffit pas pour expliquer la diminution de cet écart lorsque l'échantillon étudié est de plus en plus rugueux. On peut également envisager que le ménisque d'eau joue un rôle. Sur une surface plane, la baisse de la pression et du taux d'humidité relative tend à diminuer le ménisque d'eau [185], ce qui diminuerait le transfert thermique via le ménisque d'eau. Mais on s'attend alors à avoir des mesures de $(\Delta G_{méca})_{moy}$ plus faibles dans le vide que dans l'air, ce qui est contradictoire avec nos mesures. Ces résultats expérimentaux laissent penser que pour une diminution du ménisque d'eau, on a en fait une résistance thermique en moins et donc une amélioration du transfert thermique. Le ménisque d'eau serait alors source d'une dégradation du transfert thermique. La méconnaissance de la taille et de la disposition

du ménisque d'eau entre la pointe et une surface rugueuse ne nous permet pas de conclure correctement sur le rôle du ménisque d'eau dans le transfert thermique dans le cadre de cette étude. Pour avoir plus d'informations sur ce transfert, il serait intéressant de réaliser ces expériences à différentes températures de pointe afin de pouvoir réduire le ménisque avec l'augmentation de la température.

Cette étude sur les échantillons rugueux de silicium démontre sans équivoque l'impact d'une rugosité de surface sur la mesure SThM. La taille des rugosités a été choisi de manière à imiter des rugosités de surface classiques couramment mesurées sur les échantillons. Néanmoins, même sur des rugosités relativement faibles, la conductance thermique au contact est considérablement diminuée et la dispersion des mesures est bien plus importante. La micropointe Wollaston est la pointe la plus sensible à la rugosité avec une diminution de 90 % de la conductance thermique au contact pour une rugosité de surface RMS de 11 nm par rapport à la valeur mesurée sur une surface plane. Pour les nanopointes, la baisse sur l'échantillon le plus rugueux est de l'ordre de 50 % environ. La rugosité d'un échantillon peut donc complétement fausser l'analyse de mesures SThM. Par exemple, lors de l'utilisation d'une courbe d'étalonnage, les valeurs de $\Delta G_{méca}$ mesurées sur les échantillons rugueux vont donner par équivalence une conductivité thermique bien plus basse que la valeur identifiable (Figure 3.44). Il est donc capital lors de mesures SThM de travailler sur des surfaces planes pour correctement analyser, comparer et interpréter les résultats, ou de bien maîtriser l'état de surface des échantillons



Figure 3.44 : Erreur commise lors de l'utilisation d'une courbe d'étalonnage sur des valeurs mesurées sur des échantillons rugueux avec une pointe KNT. ■ Courbe d'étalonnage en conductivité thermique réalisée à partir d'échantillons à surface plane. ● Mesures réalisées sur les échantillons rugueux de silicium.

La suite de l'étude est centrée sur l'analyse de la mesure SThM lorsque l'échantillon présente une topographie de surface définie par lithographie. Le signal thermique SThM est étudié en fonction des dimensions des structures de surface qui sont comparées à la taille de l'apex de la pointe SThM. Un des objectifs est de vérifier s'il existe des dimensions à partir desquelles ces structures définies par lithographie peuvent s'apparenter à de la rugosité.

3.4.2 Impact d'une topographie définie et contrôlée par lithographie

3.4.2.1 Caractéristiques de l'échantillon de silicium lithographié

L'échantillon étudié a été défini par le CETHIL et par l'Université de Glasgow qui l'a fabriqué. Sur un wafer de silicium, des plots de différents diamètres et d'espacement variable entre plots (Figure 3.45) ont été gravés par lithographie. L'organisation des plots est matricielle (Figure 3.46 (b)). Les dimensions initialement visées et celles que nous avons mesurées sont données dans le Tableau 3.8.

Les diamètres des plots visés étaient initialement 20, 50, 100, 300, 600 et 1000 nm et les espacements entre les plots correspondaient à un diamètre [1:1], à deux diamètres [1:2] ou bien trois diamètres [1:3] (Figure 3.45). Ces dimensions ont été pensées pour qu'elles soient de l'ordre de grandeur de l'apex de la pointe ou bien supérieures tout en satisfaisant les contraintes de fabrication. Un second attrait de ces dimensions est d'encadrer la distance du libre parcours moyen des porteurs d'énergie du silicium ($\Lambda_{si} \sim 250$ nm) ce qui peut éventuellement permettre l'observation d'effets de confinement. La hauteur visée des plots est de 48 nm.



Figure 3.45 : (a) schéma (b) image MEB des plots de silicium définis par lithographie (les diamètres les plus élevés sont en haut et les espacements les plus faibles sont à gauche) et (c) visualisation de l'extrémité de la pointe SThM KNT en contact sur l'échantillon (zone de plots de diamètre D=600 nm et d'espacement 2.D [1:2]).

Compte tenu d'un procédé de fabrication délicat les dimensions voulues n'ont pas pu être atteintes comme le montrent nos mesures par AFM et MEB (Tableau 3.8) : les dimensions obtenues sont supérieures à celles attendues. De la même manière, les distances entre les plots sont également systématiquement plus faibles que celles attendues. Pour exemple, la Figure 3.46 présente les images MEB des plots de diamètre visé D = 20 nm pour les trois espacements [1:1], [1:2] et [1:3]. Il apparaît nettement que les espacements ne correspondent pas à ce qui est attendu et que les structures des plus petites dimensions (D = 20 nm, espacement [1:1]) ne sont pas correctement définies et séparées les unes des autres. La hauteur des plots a été vérifiée par imagerie AFM et les dimensions sont bien de 48 nm sauf pour les plus faibles diamètres (D = 50 et 20 nm) pour lesquels les hauteurs sont plus petites. Les tâches observées sur l'image (b) de la Figure 3.46 correspondent à un reste de résine du procédé de fabrication. Ces zones ont été évitées dans notre analyse.

Diamètres visés (nm)	1000	600	300	100	50	20
Diamètres obtenus (nm)	1395 ± 74	893 ± 22	476 ± 27	187 ± 14	114 ± 23	77 ± 4

Tableau 3.8 : Valeurs des diamètres visées et obtenues.



Figure 3.46 : Images MEB des plots de diamètre visé 20 nm pour les trois espacements visés : (a) 1 fois le diamètre, (b) 2 fois le diamètre et (c) 3 fois le diamètre.

Dans la suite de l'étude, pour plus de facilité, on continuera à se référencer aux valeurs visées.



3.4.2.2 Mesures SThM

Figure 3.47 : Images (a) topographique et (b) thermique ($\Delta G_{méca}$) de l'ensemble des plots de différents diamètres et d'espacement [1:1]. Les profils associés mesurés le long des lignes blanches sont également indiqués sur les deux images.

L'étude SThM de cet échantillon a été faite avec une pointe KNT, dans une chambre MEB sous un vide de ~ 7.10^{-6} mbar. L'avantage de travailler dans un tel environnement est de pouvoir positionner précisément la pointe sur la zone de l'échantillon souhaitée, de visualiser le contact pointe-échantillon et de pouvoir négliger les transferts thermiques via l'air et l'eau. La Figure 3.45 (c) est une image MEB de l'extrémité de la pointe KNT en contact sur un plot de diamètre D = 600 nm et d'espacement [1:2].

Pour l'étude thermique, la pointe KNT est chauffée hors contact de $\overline{\theta} \sim 70$ K. Le signal étudié est comme précédemment la conductance thermique au contact $\Delta G_{méca}$, c'est-à-dire la conductance thermique de l'interface solide-solide et celle de l'échantillon. On a souhaité réaliser une seule image avec l'ensemble des plots de différents diamètres. La Figure 3.47 représente les images (a) topographique et (b) thermique obtenues sur l'ensemble des diamètres d'espacement [1:1]. La taille de l'image est de 50 x 3 μ m² pour 512 x 31 pixels. Chaque pixel correspond donc à environ 98 nm et le temps d'acquisition d'un pixel est de 19,5 ms. Le profil topographique, mesuré le long de la ligne blanche, indiqué sur la Figure 3.47 (a), montre ce qui a déjà été observé par les mesures AFM et MEB. Plus les dimensions diminuent, plus les hauteurs des plots diminuent et pour les diamètres les plus faibles (D = 20 et 50 nm), aucune variation de topographie n'est détectée avec cette pointe.

Sur le profil thermique (Figure 3.47 (b)), il apparait nettement que la conductance thermique mesurée chute sur les bords des plots. Sur les diamètres les plus grands (D = 1000 et 600 nm), on a une chute sur les bords, mais le signal mesuré au centre des plots ou entre deux plots est similaire. A partir de la zone où D = 300 nm, on observe déjà une baisse du signal maximal mesuré (sur les plots ou entre deux plots), mais on distingue encore nettement les variations. Pour les deux diamètres D = 100 et 50 nm, la conductance thermique mesurée est faible et on a du mal à distinguer proprement les variations entre le bord ou les surfaces planes. Puis pour le diamètre D = 20 nm, le signal thermique redevient élevé à sa valeur maximale environ.

Ces résultats montrent qu'on a une forte corrélation entre le signal topographique et thermique mais que selon les dimensions des structures topographiques la dépendance varie. Lorsque les structures sont de taille largement supérieure à celle de l'extrémité de la pointe, et que celle-ci peut correctement suivre les variations topographiques, le signal thermique diminue fortement sur les bords mais est constant lorsqu'elle n'est pas en contact d'un bord. Dès que les dimensions des structures deviennent de l'ordre de grandeur ou inférieures à celle de l'extrémité de la pointe, celle-ci ne peut plus correctement décrire

la surface et le signal thermique est alors impacté. Il y a beaucoup plus de situations où la pointe est en contact avec un bord créant des multi-contacts. La conductance thermique mesurée est alors plus faible que sur une surface plane. Enfin il existe une situation, lorsque les structures sont très petites (ici avec les plots de diamètre D = 20 nm), pour laquelle la topographie est quasiment invisible pour la pointe et le signal thermique est très proche de celui d'une surface plane.

Pour approfondir l'analyse, le signal thermique moyen $(\Delta G_{méca})_{moy}$ et le paramètre de rugosité RMS (δZ_{RMS}) de chaque zone sont mesurés sur une surface de taille similaire de 6,3 µm², indiquée par les rectangles sur la Figure 3.47 (b). Dans la surface considérée, on a donc un nombre de plots croissant à mesure que le diamètre diminue. Les valeurs moyennes sont représentées Figure 3.48.

Plus le diamètre diminue, plus la rugosité RMS (δZ_{RMS}) mesurée diminue : la définition de la rugosité RMS est sensible aux grandes amplitudes topographiques et reflète moins les faibles variations même lorsqu'elles sont plus nombreuses. Le signal thermique moyen $(\Delta G_{méca})_{moy}$ varie de manière inverse si on considère que l'écart par rapport à une surface plane est plus grand sur les faibles amplitudes multiples, plutôt que sur les grandes amplitudes topographiques isolées. Si on prend comme référence une surface non structurée, caractérisée par une rugosité RMS minimale $\delta Z_{RMS} = 0,68$ nm et une conductance thermique maximale de $(\Delta G_{méca})_{moy} = 22,3$ nW.K⁻¹, alors sur une surface structurée $(\Delta G_{méca})_{moy}$ diminue d'autant plus que le diamètre diminue : de 0,3 % pour les diamètres de 1000 nm jusqu'à 2 % pour les diamètres de 50 nm. Cette dépendance est vraie jusqu'au diamètre de 50 nm, mais pour la zone avec les diamètres de 20 nm, la valeur moyenne de $(\Delta G_{méca})_{mov}$ augmente et devient quasiment similaire à celle mesurée sur une surface plane. Pour rappel cette zone de diamètres de 20 nm et d'espacement [1:1] n'est pas correctement lithographiée et les variations topographiques sont très faibles, invisibles par mesure AFM et seulement décelable lors des images MEB. Il semblerait qu'on ait un comportement différent dans le signal thermique mesuré par la pointe SThM KNT pour le diamètre le plus faible qui n'est pas reflété par la mesure topographique. Avec cette pointe KNT, la distinction de la topographie entre les diamètres D = 50 nm et D = 20 nm n'est pas possible. Par contre sur ces mêmes diamètres, le signal thermique montre, quant à lui, une nette différence. Cette analyse tend à démontrer que pour cette pointe KNT la résolution thermique est meilleure que la résolution topographique.



Figure 3.48 : Valeurs moyennes de la conductance thermique $(\Delta G_{méca})_{moy}$ et de la mesure RMS (δZ_{RMS}) mesurées sur une surface égale dans chaque zone de diamètre (D) différent. Les points noirs mesurés à D=0 représentent les valeurs mesurées sur une surface plane non structurée.

3.4.2.3 Incidence de l'environnement du MEB sur les mesures SThM

Lors de ces expériences, on a pu constater que l'observation MEB, c'est à dire l'irradiation par le faisceau d'électrons, engendrait une contamination de la zone observée. Cet effet, bien connu lors de

l'utilisation d'un MEB, entraine la déposition d'une couche carbonée d'autant plus importante que la durée de l'irradiation électronique de l'échantillon est longue. Les molécules d'hydrocarbure présentes dans la chambre MEB ou provenant du système SThM sont cassées par le faisceau et projetées sur la surface de l'échantillon [131][186]–[188].

Sur un temps long (environ 12h), le faisceau d'électrons a irradié une même zone. Une partie de la fibre optique placée juste au-dessus de la pointe KNT, qui sert habituellement à guider et collecter le faisceau optique permettant de contrôler la force pointe-échantillon, a masqué l'extrémité de la pointe et une partie de l'échantillon de l'irradiation directe du faisceau d'électrons, créant ainsi une « ombre ». La Figure 3.49 montre les différentes zones impactées par la déposition de la couche carbonée et celles dans la zone d'ombre.



(1) Fibre optique; (2) Pointe KNT; (3) Echantillon; (4) Couche carbonée; (5) Zone d'ombre

Figure 3.49 : Images MEB de la zone impactée par le dépôt de (4) la couche carbonée : (1) la fibre optique, (2) la pointe KNT, (3) l'échantillon. Sur les images (b) et (c) on peut distinguer la zone « d'ombre », c'est-à-dire la zone qui était protégée du faisceau direct des électrons.

Une analyse SThM de cet échantillon contaminé présentant une zone carbonée, une zone d'ombre et une zone non impactée par le faisceau a été réalisée. La Figure 3.50 présente les images topographique et thermique réalisées pour observer l'influence de la couche carbonée sur les mesures SThM. La taille de chaque image est de 25 x 30 µm² avec 600 x 720 pixels. La taille d'un pixel est de 42 nm environ et le temps d'acquisition d'un pixel est de 8,4 ms. Un traitement d'image a été appliqué sur l'image topographique (une mise à niveau par des lignes concourantes), par contre on a fait le choix de ne pas filtrer l'image thermique pour éviter de fausser les résultats. Le signal thermique ($\Delta G_{th \, m \acute{e} ca}$) présente de nombreux sauts dans la direction verticale, mais sur une même ligne horizontale le signal est régulier et peut être analysé. L'image topographique (Figure 3.50 (a)) met en évidence les trois zones d'intérêt : la zone carbonée, la zone d'ombre et la zone non impactée par le faisceau. L'épaisseur de la couche carbonée, par rapport à la zone non impactée est de 70 nm. De manière moins attendue, on observe que la zone d'ombre présente elle aussi une couche carbonée de 15 nm environ. Le profil 1, similaire sur les images topographique et thermique et mesuré sur une surface plane, reflète la démarcation entre la zone carbonée et la zone d'ombre. Ce profil montre que pour une différence d'épaisseur de 55 nm, il correspond une diminution de la conductance thermique de 7 nW.K⁻¹ environ. Plus la zone carbonée est épaisse, plus la conductance thermique du contact diminue. Étant donné la nature du signal thermique, on ne peut pas comparer la différence de conductance thermique entre la zone non impactée et celle carbonée (il faudrait un profil vertical). Cependant trois profils horizontaux ont été tracés dans les zones d'intérêt : le profil 2 dans la zone non impactée, le profil 3 dans la zone carbonée et la zone d'ombre et le profil 4 uniquement dans la zone carbonée (Figure 3.50 (b). Ces profils montrent également les variations du signal thermique $\Delta G_{th \ m\acute{e}ca}$ selon les dimensions des plots. Pour rappel on ne peut pas comparer les lignes entre elles mais plutôt les variations sur une même ligne. Les plots de diamètres D = 20 nm, 50 nm, 100 nm, 300 nm et 600 nm (de gauche à droite sur les images) et d'espacements [1:1], [1:2] et [1:3] (de bas en haut) sont visibles. Le profil 2 correspond aux plots d'espacement [1:3], le profil 3 d'espacement [1:2] et le profil 4 d'espacement [1:1].

On retrouve les résultats exposés dans la section 3.4.2.2 : plus le diamètre diminue, plus le signal moyen de $\Delta G_{méca}$ diminue. La seule différence de comportement concerne les plots de diamètre D = 20 nm. Lorsque l'espacement est grand [1:3] (profil 2), le signal moyen mesuré dans cette zone continue de diminuer (par rapport à la valeur de $\Delta G_{méca}$ mesuré sur les plots de diamètre D = 50 nm). Pour les espacements plus faibles [1:2] et [1:1] (profils 3 et 4), $\Delta G_{méca}$ est supérieur à celui mesuré sur les diamètres D = 50 nm. On suppose que, dans cette zone pour laquelle la gravure par lithographie n'a pas bien défini les plots, l'ajout d'une couche de contamination carbonée rend la surface quasiment plane dont les très faibles variations topographiques n'ont pas (ou très peu pour le profil 3) d'influence sur la mesure de $\Delta G_{méca}$. La valeur de $\Delta G_{méca}$ dans cette zone est donc similaire à celle mesurée sur les surfaces planes délimitant les zones des plots de dimensions différentes. Ces résultats laissent penser qu'il existe donc une valeur seuil pour le dimensionnement des structures de surface à partir de laquelle la réponse du signal thermique est similaire à celle d'une surface plane. Cette valeur n'est pas forcément la même que celle à partir de laquelle la pointe peine à traduire les variations topographiques. Dans le cas de notre étude avec une pointe KNT et une surface structurée de silicium, la sensibilité du signal thermique est meilleure que celle du signal topographique.



Figure 3.50 : Images et profil (a) topographique et (b) thermique mesuré sur les différentes zones d'intérêt (zone carbonée, zone d'ombre et zone on impactée). Les diamètres des plots sont D = 20 nm, 50 nm, 100 nm, 300 nm et 600 nm de gauche à droite respectivement et les espacements sont [1:1], [1:2] et [1:3] de bas en haut respectivement.

Ces mesures SThM réalisées au sein d'un MEB ont démontré la possibilité et l'intérêt de cette configuration. La visualisation directe du contact de la pointe sur l'échantillon est un avantage considérable pour comprendre le comportement au contact. Des images de ménisque d'eau [71], de pointe sur un nanofil [87] ont pu être réalisées et apporter un éclaircissement dans l'analyse. Cependant on se rend compte que, pour obtenir des valeurs quantitatives, de nouveaux paramètres inhérents à la chambre MEB ont une influence sur la mesure topographique et thermique SThM. Lors de l'acquisition

d'une image MEB, le faisceau d'électrons induit une contamination carbonée qui modifie alors la réponse thermique de la pointe et de l'échantillon étudié. En plus de cela on a pu remarquer que certaines surfaces chargent sous l'effet du faisceau d'électrons, même si ce dernier n'est pas directement projeté vers la surface. On attribue également les nombreux sauts observés sur l'image thermique (Figure 3.50 (b)) à une mauvaise isolation électrique de la pointe SThM, qui capte les faibles signaux électriques du MEB. Pour la suite, il apparait donc évident qu'il est nécessaire d'approfondir les études pour quantifier les paramètres influents sur la mesure SThM dans un MEB.

3.5 Conclusion

Le protocole développé pour la mesure de conductance thermique et l'étude de sensibilité à la conductivité thermique permet d'obtenir des mesures fiables, répétables et comparables d'une pointe SThM à une autre. Les courbes d'étalonnage en conductivité thermique réalisées sur des échantillons massifs avec une surface plane indiquent que, quelle que soit la pointe, la mesure SThM est sensible à la conductivité thermique de l'échantillon si celle-ci est inférieure à quelques W.m⁻¹.K⁻¹. Pour les matériaux de conductivité thermique élevée, le signal mesuré est dominé par les paramètres du contact pointe-échantillon comme les résistances thermiques d'interfaces ou les résistances thermiques balistiques induites par les géométries et les dimensions du système pointe-échantillon.

Lorsque les mesures sont réalisées sous air ambiant, la majorité du transfert thermique se fait par conduction par l'air. Le transfert thermique par le contact solide-solide et le ménisque d'eau ne représente que ~ 1,5 % pour la pointe Wollaston utilisée lors de l'étalonnage de la technique. Une seconde pointe Wollaston a été utilisée et pour celle-ci le transfert thermique par le contact représente environ 15 - 20 %. La variabilité est donc importante. Pour la pointe KNT, le transfert thermique au contact est de l'ordre de 6 % - 11 % et entre 0,1 % et 0,2 % pour la pointe Si dopé. La conductance thermique correspondant au transfert thermique global entre la pointe et l'échantillon, par l'air et le contact mécanique, varie selon la conductivité thermique de l'échantillon de 5 µW.K-1 à 7,5 µW.K-1 pour la micropointe Wollaston et de 100 à 250 nW .K⁻¹ pour les deux nanopointes. Le rayon thermique associé à ce transfert global est estimé être de l'ordre de 3 µm, 700 nm et 500 nm respectivement pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. La conductance thermique liée au transfert thermique par le contact mécanique (solide-solide et ménisque d'eau) est de l'ordre de 50 - 100 nW.K⁻¹ pour la pointe Wollaston, de 10 - 20 nW.K⁻¹ pour la pointe KNT et de 0,1 - 0,6 nW.K⁻¹ pour la pointe Si dopé, selon le matériaux et la force de contact entre la pointe et le matériau. Pour la pointe Si dopé la conductance thermique du contact mécanique est de l'ordre du quantum de conductance thermique G_0 . Le rayon thermique associé au contact entre la pointe SThM et une surface plane (contact solide-solide et ménisque d'eau) atteint 20 nm pour la pointe Wollaston, 2 - 3 nm pour la pointe KNT et autour de 1 nm pour la pointe Si dopé. Cependant, bien que ces dimensions soient faibles, le transfert thermique par le contact semble présenter à la fois un régime conductif et balistique.

Les rugosités de surface impactent fortement le transfert thermique par rapport à une surface plane. Pour une rugosité aléatoire et arbitraire de valeur RMS inférieure à 10 nm, la baisse de la conductance thermique au contact par rapport à celle mesurée sur une surface plane peut atteindre 90 % pour la pointe Wollaston et environ 50 % pour les nanopointes. La conductance thermique du contact entre une pointe SThM et une surface rugueuse relève en fait de la combinaison de la rugosité de la surface mais également de celle de la pointe SThM. La pointe Wollaston, étant la plus rugueuse, est la plus impactée et donc la plus sensible à la rugosité de surface de l'échantillon. La rugosité de surface modifie fortement le contact mécanique entre la pointe et l'échantillon engendrant, dans la plupart des cas, des multicontacts de rayon de contact effectif plus faible que celui sur une surface plane. Il peut exister un cas particulier pour lequel les rugosités sont similaires et s'encastrent les unes dans les autres, améliorant le transfert thermique au contact par rapport à une surface plane. La comparaison d'une surface rugueuse à une fonction fractale permet d'estimer un ordre de grandeur du nombre de contacts entre la pointe et

l'échantillon. Ce nombre de contacts, dépendant uniquement de la rugosité de l'échantillon, semble rester relativement faible, c'est-à-dire inférieur à 10. Sur les surfaces rugueuses, le rayon de contact équivalent (b_{eq}), c'est-à-dire le rayon tel que la somme des aires de contacts des multi-contacts corresponde à une aire totale circulaire, est évalué à environ 10 nm pour la pointe Wollaston étudiée et à environ 1-2 nm pour les nanopointes.

Dans le cas d'un échantillon de silicium rugueux, on a montré que, plus la rugosité de la surface de l'échantillon augmente, plus la résistance thermique de contact augmente et devient similaire ou prédominante à la résistance thermique dans l'échantillon associée à la dissipation en volume. Ces résistances thermiques de contact varient selon la force appliquée entre la pointe et l'échantillon et ont été estimées respectivement à ~ $0,25 \, 10^6 \, \text{K.W}^{-1}, 50 \, 10^6 \, \text{K.W}^{-1}, 300 \, 10^6 \, \text{K.W}^{-1}$ pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé.

Dans le cas d'une surface structurée et définie par lithographie, on a montré que lorsque la pointe est en contact sur un bord, la conductance thermique du contact baisse. Lorsque les dimensions des structures sont largement supérieures aux dimensions de l'extrémité de la pointe SThM, il existe des situations où la pointe SThM ne « voit » pas le bord. On a donc une alternance de conductance thermique élevée (sur les surfaces loin du bord) et basse (sur les bords). Par contre, avec la réduction des structures de surface, l'impact des bords est de plus en plus fort et diminue la conductance thermique moyenne mesurée. Finalement il existe des dimensions si faibles que le signal thermique mesuré par la pointe SThM est similaire à celui mesuré sur une surface plane et redevient donc plus élevé que sur les surfaces structurées de dimensions supérieures. Les variations topographiques deviennent non visibles d'un point de vue thermique. La sensibilité thermique à la structuration de la surface est cependant meilleure que la sensibilité topographique, c'est-à-dire qu'il existe une dimension de structure à partir de laquelle le profil topographique obtenu avec la pointe KNT est constant et ne retranscrit pas la géométrie réelle de l'échantillon, mais sur ces mêmes profils la réponse thermique de la pointe SThM est capable de refléter les variations topographiques de la surface.

Ces résultats obtenus dans différents environnements sur des matériaux homogènes permettent d'étalonner de manière précise et quantitative la réponse thermique de la pointe SThM pour caractériser le transfert thermique entre la pointe et l'échantillon. Le chapitre suivant est dédié à l'étude de matériaux plus complexes qui sont structurés et non homogènes. En s'appuyant sur les courbes d'étalonnage en conductivité thermique et en comparant les mesures, on espère pouvoir caractériser et quantifier le transfert thermique au sein de matériaux plus complexes.

Chapitre IV. ANALYSE DE COUCHES MINCES

4.1 Introduction

L'application d'une courbe d'étalonnage en conductivité thermique sur un matériau structuré permet d'estimer une conductivité thermique effective, représentative du volume sondé par la pointe SThM. Ce volume est dépendant de la pointe SThM, de l'échantillon et de l'environnement dans lequel sont réalisées les mesures.

La première partie de ce chapitre présente les résultats obtenus sur un échantillon constitué de couches minces thermiquement isolantes de SiO_2 sur un substrat conducteur en silicium dopé. En fonction de l'épaisseur de la couche mince, la conductance thermique effective mesurée par la pointe SThM varie. L'analyse de ces mesures à l'aide d'un modèle analytique de l'échantillon sollicité thermiquement via une source discoïdale sur sa surface permet de caractériser les dimensions effectives sur lesquelles a lieu le transfert thermique et les paramètres influant sur celles-ci.

Dans une seconde partie de ce chapitre, des couches minces de polymères (PS) sur deux types de substrat, conducteur ou isolant thermique, sont analysées. Des mesures de conductance thermique et de température de changement de phase sont réalisées. Afin de correctement interpréter les mesures, la technique est, dans un premier temps, étalonnée sur des polymères massifs. Un protocole expérimental permettant d'évaluer à la fois les propriétés thermomécaniques (température de changement de phase) et la conductance thermique du système pointe-échantillon est proposé. Les températures de changements de phase détectées par SThM sont comparées à celles mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et les conductances thermiques sont comparées aux conductivités thermiques connues. Les courbes d'étalonnage sont, dans une seconde partie, appliquées pour déterminer les températures de changement de phase et les conductances thermiques de couches minces de polystyrène sur substrat. Ces propriétés thermiques sont étudiées selon le matériau du substrat (silicium ou silice) et l'épaisseur de la couche mince.

4.2 Couches minces de SiO₂ sur substrat de Si

L'analyse de ce type d'échantillons est la plus répandue en SThM [7][189][190] mais les modèles utilisés sont souvent simplifiés. Ici on s'est attaché à intégrer dans le modèle les effets de taille et d'interface.

4.2.1 Échantillon

L'échantillon, défini par le CETHIL et fabriqué par Kelvin NanoTechnology (KNT), est constitué de films de silice amorphe (SiO₂) de différentes épaisseurs sur un substrat de silicium dopé *p* (Si) [191]. Les films sont déposés par étapes successives de photolithographie et gravure chimique humide. Le motif, une mosaïque présentée sur la Figure 4.1, comporte neuf marches d'épaisseur de SiO₂ variant de quelques nm pour la plus faible épaisseur à environ 1 μ m pour la plus grande. Les valeurs exactes de l'épaisseur de SiO₂ sont répertoriées dans le Tableau 4.1 qui donne également la valeur de la rugosité RMS δZ_{RMS} (< 0,75 nm) mesurée par AFM pour chacune des marches. Chaque marche a une surface d'environ 25 x 25 μ m².

Les propriétés thermiques de cet échantillon ont été étudiées par photoréflectance par Al Mohtar *et al.* [192]. La conductivité thermique intrinsèque du film mince de SiO₂ a été mesurée à $k_{film} = 0.95 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et celle du substrat en silicium dopé à $k_{sub} = 75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La résistance thermique

d'interface couche mince/substrat a également été déterminée : $r_{int} = 5,1.10^{-9}$ m².K.W⁻¹. Spiece [193] a étudié cet échantillon par SThM avec une pointe KNT en réalisant des mesures ponctuelles (courbes d'approche) et en comparant les valeurs expérimentales à un modèle du système pointe-échantillon. L'ajustement du modèle lui permet de déterminer quatre paramètres : (1) la résistance du contact mécanique entre la pointe SThM et l'échantillon $R_{contact méca} = 2,6 10^{6}$ K.W⁻¹, (2) le rayon de contact entre la pointe SThM et l'échantillon $R_{contact méca} = 2,6 10^{6}$ K.W⁻¹, (2) le rayon de contact entre la pointe SThM et l'échantillon B = 65,5 nm, (3) la conductivité thermique du film mince de SiO₂ $k_{film} = 1,0$ W.m⁻¹.K⁻¹ et (4) la résistance thermique de l'interface couche mince/substrat $r_{int} = 4,91 10^{-8}$ m².K.W⁻¹. On observe qu'il existe un ordre de grandeur entre les valeurs de la résistance thermique de l'interface couche mince/substrat (r_{int}) déterminées par Al Mohtar et Spiece. Cette gamme de valeurs a déjà été observée dans la littérature sur d'autres échantillons de couches minces de SiO₂ sur un substrat de Si, par mesures thermo-électriques par Chien *et al.* [194] ($r_{int} \sim 4,9 \ 10^{-9} \ m^2.K.W^{-1}$) et par thermoréflectance par Zhu *et al.* [195] ($r_{int} \sim 6,7 \ 10^{-8} \ m^2.K.W^{-1}$).



Figure 4.1 : Images obtenues par (a) profilomètre optique et (b) par AFM des marches de films de SiO2 d'épaisseur variable.

L'étude SThM de cet échantillon, a pour objectif d'analyser l'évolution de la conductance thermique selon l'épaisseur du film et d'évaluer, grâce à l'utilisation d'une courbe d'étalonnage, la conductivité thermique effective mesurée sur chaque épaisseur de film. Cela permet d'estimer le volume sondé par la sonde et si le substrat est ressenti par la pointe SThM. Cet échantillon présente également l'intérêt d'avoir une résistance thermique de contact pointe-échantillon à priori identique sur toute la surface de la mosaïque étant donné que les deux matériaux en contact sont toujours les mêmes. De ce fait, cet échantillon est également adapté pour étudier l'évolution de l'aire du transfert thermique au contact selon la conductivité thermique effective de l'échantillon sondé. En corrélant les résultats expérimentaux à ceux d'un modèle semi-analytique de couche mince sur substrat, on peut évaluer le rayon thermique entre la pointe et l'échantillon en fonction de l'épaisseur de la couche mince de SiO₂.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Épaisseur (nm)	3 ± 10	12 ± 10	30 ± 10	65 ± 10	145 ± 5	237 ± 5	300 ± 15	530 ± 10	950 ± 10
Rugosité δZ _{RMS} (nm)	0,124	0,650	0,541	0,547	0,640	0,750	0,393	0,183	0,127

Tableau 4.1 : Épaisseur et rugosité RMS de chaque marche de film de SiO₂ mesurées par AFM.

4.2.2 Résultats expérimentaux SThM

4.2.2.1 Mesures SThM sous air ambiant

Cet échantillon a été étudié sous air ambiant avec les trois pointes SThM (Wollaston, KNT et Si dopé). La pointe Wollaston est chauffée de $\overline{\theta} \sim 70$ K, la pointe KNT à $\overline{\theta} \sim 80$ K et la pointe Si dopé de $\overline{\theta} \sim 100$

K hors contact. La Figure 4.2 (a) présente les images SThM réalisées à l'ambiante sur les épaisseurs de SiO₂. Le signal thermique représenté est la conductance thermique correspondant au transfert thermique total du contact entre la pointe et l'échantillon, par l'air ambiant, le contact solide-solide et le ménisque d'eau ($\Delta \bar{G}_{global}$). Chaque image est composée de 256 x 256 pixels et chaque pixel correspond à 300 x 300 nm² environ. Le temps d'acquisition d'un pixel est de 4 ms pour la pointe Wollaston, de 11 ms pour la pointe KNT et d'environ 60 ms pour la pointe Si dopé. Le sens d'acquisition de l'image est de bas en haut.

Pour la <u>micropointe Wollaston</u>, sur la Figure 4.2 (a), le signal thermique ($\Delta \bar{G}_{global}$) différencie les différentes épaisseurs de films de SiO2. On observe par contre une variation du signal thermique liée à la topographie de l'échantillon, en effet sur les bords des marches $\Delta \bar{G}_{alobal}$ est plus faible qu'au centre. Afin de s'affranchir de cette variation, pour chaque épaisseur de film on relève le signal moyen de $\Delta \bar{G}_{global}$ mesuré au centre de chaque marche sur une surface $S = 15 \text{ x} 15 \text{ } \mu\text{m}^2$ (indiquée par le cadre en pointillés noirs sur la Figure 4.2 (a)). La Figure 4.2 (b) présente la variation du signal moyen de $\Delta \bar{G}_{alobal}$ en fonction de l'épaisseur de SiO₂. La courbe représentée est la moyenne de cinq courbes obtenues sur cinq images différentes. La dispersion de $\Delta \bar{G}_{global}$ correspond à la moyenne des valeurs RMS, elle est relativement faible et pas toujours visible sur le graphique. Il apparait que $\Delta \bar{G}_{alobal}$ varie de manière logarithmique en fonction de l'épaisseur du film : comme attendu plus l'épaisseur du film augmente, plus la conductance thermique mesurée diminue. Afin d'estimer la conductivité thermique effective (k_{eff}) , on compare les valeurs de $\Delta \bar{G}_{alobal}$ mesurées sur les marches de SiO₂ à une courbe d'étalonnage en conductivité thermique (Figure 4.2 (c)). Pour la marche la plus épaisse, la mesure de $\Delta \bar{G}_{global}$ est quasiment similaire à celle mesurée sur l'échantillon massif d'étalonnage SiO2, et plus l'épaisseur diminue, plus la conductivité thermique effective augmente. Le point de mesure pour l'épaisseur la plus faible (point entouré en rouge) est dans la zone peu sensible de la courbe d'étalonnage, on ne peut donc pas estimer la conductivité thermique effective exacte pour ce point. On peut par contre dire qu'elle est supérieure à 30 W.m⁻¹.K⁻¹. À partir de la courbe d'étalonnage, on peut également estimer un rayon thermique effectif et une conductance de contact entre la pointe et l'échantillon, comme détaillé dans le chapitre III section 3.2.2.1 équations (3.12) et (3.13). On trouve pour cette pointe Wollaston, un rayon thermique d'environ $b_{global} \sim 4 \,\mu\text{m}$ et une conductance de contact $G_{contact-global} = 5,80 \,\mu\text{W}$. K⁻¹ (voir Tableau 4.2). La Figure 4.2 (d) représente pour chaque épaisseur de film (sauf la plus faible), la conductivité thermique effective déterminée grâce à la courbe d'étalonnage : elle varie d'environ 8 W.m⁻¹.K⁻¹ pour l'épaisseur de 12 nm jusqu'à environ 1,5 W.m⁻¹.K⁻¹ pour l'épaisseur de 950 nm. La conductivité thermique effective (k_{eff}) ne dépend pas de l'épaisseur (t) de manière simple :

$$k_{eff} = \frac{B}{\frac{A}{\ln(t) - C} - 1} \tag{4.1}$$

où *A*, *B* et *C* sont des constantes ajustables. L'écart relatif entre l'ajustement donné par l'équation (4.1) et le point de mesure est représenté en pointillés rouges sur la Figure 4.2 (d). Pour la pointe Wollaston l'écart maximal est de 17 % pour l'épaisseur la plus élevée et est sinon de l'ordre de 1 ou 2 % pour les autres épaisseurs.

	Wollaston	KNT	Si dopé
Rayon b_{global} (courbe d'étalonnage)	3957 nm	148 nm	486 nm
Gcontact global (courbe d'étalonnage)	5,80 μ W.K ⁻¹	165,3 nW.K ⁻¹	3,79 μW.K ⁻¹
$k_{e\!f\!f}$	[1,5-50] W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[2-50] W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[5-17] W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau 4.2 : Rayon thermique du transfert thermique dans l'air, conductance thermique de contact et gamme de conductivité thermique effective estimés à partir des courbes d'étalonnage pour les trois pointes SThM.



Figure 4.2 : (a) Images SThM de la conductance thermique globale ($\Delta \bar{G}_{global}$) au contact pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. (b) Valeurs moyennes de $\Delta \bar{G}_{global}$ (mesurées sur une surface $S = 15 \times 15 \mu m^2$, indiquée par le cadre en pointillés noirs) en fonction de l'épaisseur du film de SiO₂. (c) Utilisation de la courbe d'étalonnage en conductivité thermique pour évaluer la conductivité thermique effective de chaque marche. (d) Conductivité thermique effective en fonction de l'épaisseur de chaque marche de SiO₂.

La même étude est réalisée pour la nanopointe KNT. Les points noirs qu'on distingue sur l'image thermique (Figure 4.2 (a)) correspondent à un reste de résine lié au procédé de fabrication. Cette contamination n'a pas été observée sur l'image avec la pointe Wollaston car ce n'est pas exactement le même échantillon qui a été étudié. La variation de $\Delta \bar{G}_{global}$, mesurée au centre de chaque marche sur quatre images, est représentée en fonction de l'épaisseur de SiO2 sur la Figure 4.2 (b). Similairement à la pointe Wollaston, la diminution de $\Delta \bar{G}_{alobal}$ en fonction de l'épaisseur est logarithmique, bien que les points expérimentaux soient plus dispersés autour de la courbe d'ajustement. La correspondance avec la courbe d'étalonnage, présentée sur la Figure 4.2 (c), montre que le point de mesure pour l'épaisseur la plus faible (point entouré en rouge) est également dans la zone de non sensibilité à la conductivité thermique de la courbe d'étalonnage, on peut donc seulement affirmer qu'elle est supérieure à 30 W.m⁻¹.K⁻¹. Finalement, la conductivité thermique effective (k_{eff}) mesurée avec la pointe KNT varie de 2 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la plus grande épaisseur à plus de 30 W.m⁻¹.K⁻¹ pour la plus faible (Figure 4.2 (d)). L'écart relatif entre l'ajustement et les points expérimentaux est de 7 % au maximum. Le rayon thermique effectif b_{global} estimé à partir de la courbe d'étalonnage pour cette pointe KNT est l'ordre de 150 nm (voir Tableau 4.2) la de et conductance de contact à $G_{contact-global} = 165,3 \text{ nW. K}^{-1}.$



Figure 4.3 : (a) Image optique de la position de la pointe Si dopé en contact sur la case centrale (b) Images thermiques de $\Delta \bar{G}_{global}$ selon le sens de l'échantillon. (c) Valeurs moyennes de $\Delta \bar{G}_{global}$ mesurées au centre de chaque case des quatre images.

Pour la <u>nanopointe Si dopé</u>, le comportement n'est pas similaire à celui observé pour les pointes Wollaston et KNT. On observe clairement, sur la Figure 4.2 (a) et (b), que la conductance thermique $\Delta \bar{G}_{global}$ augmente sur les épaisseurs intermédiaires et ne présente pas une variation monotone selon l'augmentation de l'épaisseur du film. De la comparaison avec la courbe d'étalonnage, il en ressort une conductivité thermique effective variant entre 5 W.m⁻¹.K⁻¹ et 17 W.m⁻¹.K⁻¹, un rayon thermique estimé à 500 nm environ et une conductance de contact de $G_{contact-global} = 3,79 \,\mu\text{W}$. K⁻¹ (voir Tableau 4.2). Il est probable que la gamme de conductivité thermique effective évaluée ne corresponde pas à une réelle zone de sensibilité de la pointe à la conductivité thermique mais reflète plutôt les variations des paramètres de surface de l'échantillon (résistance de contact, rugosité, ...). Afin d'expliquer les variations observées sur les marches centrales, des vérifications complémentaires sont réalisées. Il est supposé que cet effet est dû au transfert thermique via l'air entre le levier et l'échantillon et dépend donc de la position du levier au-dessus de l'échantillon. On réalise donc les mêmes images mais en tournant l'échantillon, de manière à ce que le levier ne soit pas au-dessus des mêmes marches. La Figure 4.3 (b) montre les images thermiques de $\Delta \bar{G}_{global}$ pour les 4 rotations de l'échantillon. Sur la figure (c), les valeurs moyennes de $\Delta \bar{G}_{alobal}$ mesurées au centre de chaque case sur les quatre images sont représentées pour chaque épaisseur de SiO2. Les quatre courbes sont similaires et présentent toutes l'augmentation

sur les cases centrales. La dispersion, représentée par la valeur RMS, est nettement plus élevée sur les épaisseurs les plus grandes. De plus les images montrent comme une « ombre » autour de chaque case, qui correspond aux échanges thermiques via l'air entre la pyramide et le levier de la pointe et l'échantillon. La position de la pointe au-dessus de l'échantillon est représentée sur la Figure 4.3 (a), lorsque la pointe est au contact de la case centrale. On voit ainsi qu'une importante surface de l'échantillon est « recouverte » par le levier. Cependant ces résultats semblent démentir le fait que l'augmentation observée sur les cases centrales soit liée au transfert via l'air entre le levier et l'échantillon car quelle que soit la position de l'échantillon cet effet est présent. Pour s'assurer de ces mesures une autre pointe SThM Si dopé est testée ainsi qu'un autre échantillon, les résultats sont similaires (non présentés).

Pour essayer de mieux comprendre le transfert thermique au contact et s'affranchir du transfert via l'air entre la pointe SThM et l'échantillon, les mêmes mesures sur cet échantillon avec les deux nanopointes sont réalisées sous vide primaire.



Figure 4.4 : (a) Images SThM de la conductance thermique de contact ($\Delta G_{méca}$) pour la pointe KNT et Si dopé dans la vide primaire. (b) Valeurs moyennes de $\Delta G_{méca}$ (mesurées au centre de chaque marche) en fonction de l'épaisseur du film de SiO₂.

 $178 \\ \mbox{Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf} \\ \mbox{\circ{c} [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés } \\ \mbox{}$

4.2.2.2 Mesure sous vide avec les nanopointes

Sous vide primaire, contrairement aux mesures réalisées sous air ambiant, il existe une forte dérive thermique qu'il est nécessaire de soustraire pour étudier les résultats. Le contrôle de la dérive thermique a été fait avant et après l'acquisition des images et elle a été mesurée égale à $\Delta R_{dérive} = 0,11 \Omega$ pour la pointe KNT et à $\Delta R_{dérive} = 1,03 \Omega$ pour la pointe Si dopé. Dans l'hypothèse d'une dérive linéaire, le plan correspondant à cette dérive a été soustrait aux images thermiques. Les images thermiques de $\Delta G_{méca}$ brut, correspondant au transfert thermique du contact entre la pointe et l'échantillon sous vide primaire, sont tracés sur la Figure 4.4 (a). Les images de $\Delta G_{méca}$ une fois la dérive soustraite sont représentées sur la Figure 4.4 (b). Chaque image est composée de 256 x 256 pixels et chaque pixel correspond à 300 x 300 nm² environ. Le temps d'acquisition d'un pixel est de 11 ms pour la pointe KNT et de 60 ms pour la pointe Si dopé. Le sens d'acquisition de l'image est de bas en haut. L'augmentation en température moyenne de la pointe hors contact est de $\overline{\theta} \sim 80$ K et $\overline{\theta} \sim 100$ K par rapport à la température ambiante pour les pointes KNT et Si dopé respectivement. Les courbes de la Figure 4.4 (c) correspondent aux valeurs moyennes et aux dispersions RMS de $\Delta G_{méca}$ mesurées au centre de chaque case sur 3 courbes pour la pointe KNT et 4 courbes pour la pointe Si dopé.

Pour la <u>nanopointe KNT</u>, les mesures sous vide primaire montrent une diminution monotone de $\Delta G_{méca}$ sur les marches de plus faible épaisseur, puis à partir de l'épaisseur t = 300 nm, le signal apparait constant, contrairement aux mesures réalisées sous air ambiant. On observe donc une sensibilité en profondeur qui est plus faible dans le vide primaire que dans l'air ambiant pour la pointe KNT.

Pour la <u>pointe Si dopé</u>, on observe de nouveau une variation de $\Delta G_{méca}$ inexpliquée et similaire à celle observée sous air ambiant sur les épaisseurs intermédiaires. Ces résultats mettent en avant que l'augmentation de $\Delta G_{méca}$ sur les cases centrales n'est pas dû au transfert thermique via l'air.

Pour mieux interpréter ces résultats expérimentaux et comprendre les transferts thermiques entre la pointe et l'échantillon par l'air ambiant et le contact solide-solide, nous les avons comparés aux résultats d'un modèle présenté dans la partie qui suit.



4.2.3 Modèle analytique

Figure 4.5 : Schémas d'une pointe SThM en contact sur (a) un échantillon massif et (b) sur une couche mince sur un substrat. L'ensemble du système est composé de la résistance thermique de la pointe (R_{pointe}), de la résistance thermique de contact pointe/substrat ($R_{contact}$) et de la résistance thermique dans l'échantillon (R_{ech}). Dans le cas (b), R_{ech} est la somme de la résistance thermique de la couche mince (R_{film}), de la résistance thermique d'interface couche mince/substrat (R_{int}) et de la résistance thermique dans le substrat (R_{sub}).
L'échantillon étudié est modélisé par une couche mince de silice (SiO₂) d'épaisseur variable *t* et de conductivité thermique $k_{film} = 0.95$ W.m⁻¹.K⁻¹ [192] sur un substrat de silicium dopé (Si) de conductivité thermique $k_{sub} = 75$ W.m⁻¹.K⁻¹ [192]. La source de chaleur, en surface de l'échantillon, provenant de la pointe SThM est considérée circulaire de rayon thermique *b*. La Figure 4.5 schématise le système considéré, composé de plusieurs résistances thermiques en série : la résistance thermique dans la pointe (R_{pointe}), la résistance thermique de contact pointe/échantillon ($R_{contact}$) et la résistance thermique dans l'échantillon (R_{ech}). Dans la cas d'un échantillon massif de conductivité thermique *k* faible (donc de libre parcours moyen des porteurs d'énergie faible), la résistance thermique dans l'échantillon est égale à la résistance thermique diffusive (Figure 4.5 (a)) :

$$R_{ech-massif} = \frac{1}{4.k.b} \tag{4.2}$$

avec *b* le rayon thermique effectif entre la pointe SThM et la surface de l'échantillon dans le cas d'une source en surface isotherme. Cette hypothèse peut entraîner une erreur de 8 % environ par rapport à une source iso-flux pour laquelle la résistance thermique dans l'échantillon s'exprime comme $R_{ech-massif} = \frac{8}{3.\pi^2} \frac{1}{k.b}$ [54]. Dans le cas d'un échantillon structuré avec une couche mince sur un substrat, la résistance thermique dans l'échantillon est composée de plusieurs résistances thermiques en série : la résistance thermique dans la couche mince (R_{film}), la résistance thermique de l'interface couche mince/substrat (R_{int}) et la résistance thermique dans le substrat (R_{sub}). Le transport balistique existe dans un milieu lorsque le rayon thermique à l'interface pointe/échantillon (*b*) ou couche mince/substrat (b') est du même ordre de grandeur ou inférieur au libre parcours moyen du matériau (SiO₂ pour le film mince et Si dopé pour le substrat). Pour le SiO₂, le transport thermique est diffusif. Par contre, pour le Si, cela est vraisemblablement le cas. L'objectif est de déterminer chacune de ces résistances thermiques pour pouvoir exprimer la résistance totale dans l'échantillon structuré :

$$R_{ech-structur\acute{e}} = R_{film} + R_{int} + R_{sub}$$
^(4.3)

(1 2)

<u>Résistance thermique de la couche mince et du substrat : R_{film} et R_{sub} </u>

Si la source de chaleur est considérée comme un disque isotherme et le contact entre la couche mince de SiO₂ et le substrat de Si est supposé parfait, la résistance thermique dans l'échantillon composé d'une couche mince sur un substrat très épais pouvant être supposé semi-infini peut être décrite par le modèle proposé par Yovanovich *et al.* [196] à partir des travaux de Dryden [197]. Il exprime dans un premier temps la température (θ) au sein de l'échantillon en fonction de la distance à la source dans le plan horizontal (r) et vertical (z) :

$$\theta(r,z) = \frac{Q}{2\pi k_{film}b} \int_{0}^{\infty} \left[\frac{\exp\left(-\frac{\zeta z}{b}\right) + K \exp\left(\frac{\zeta}{b}(z-2t)\right)}{1 - K \exp\left(-\frac{2\zeta t}{b}\right)} \right] J_{0}(\zeta \frac{r}{b}) \frac{\sin(\zeta)}{\zeta} d\zeta$$
(4.4)

où Q est le flux thermique, J_0 est la fonction de Bessel à l'ordre 0 et le paramètre K est défini comme :

$$K = \frac{1 - \frac{k_{sub}}{k_{film}}}{1 + \frac{k_{sub}}{k_{film}}}$$
(4.5)

La Figure 4.6 présente les profils de température calculés par l'équation (4.4) à la surface de l'échantillon (z = 0) et à l'interface couche mince/substrat (z = t) pour deux valeurs de *b* et *t*. Le premier cas

correspond à une situation où la taille du rayon thermique à la surface (b = 100 nm) est inférieure à celle de l'épaisseur du film (t = 237 nm). À l'inverse, le second cas présente une situation pour laquelle b =300 nm est supérieur à t = 65 nm. Il apparait clairement que le profil de température à l'interface couche mince/substrat (en trait plein bleu) est plus abrupte pour une épaisseur de couche mince faible que pour une épaisseur de couche mince plus grande. Cette représentation du profil en température interroge sur la définition du rayon thermique à l'interface couche mince/substrat (b'). Comment évaluer la distance sur laquelle la température est considérée constante ? La méthode suivie est détaillée dans la suite de cette section. Le rayon thermique considéré et le profil de température simplifié associé sont représentés sur la Figure 4.6 en pointillés bleus. L'écart relatif maximal entre la température réelle et celle calculée avec un rayon thermique fixe peut être exprimée en fonction du rapport b/t, comme représenté sur la Figure 4.7. Il apparait que pour des épaisseurs grandes devant le rayon thermique, l'écart relatif maximal peut atteindre 40 %. Il faut un rapport de b/t supérieur à 3 pour obtenir un écart relatif maximal inférieur à 10 %.



Figure 4.6 : Profil de température à la surface de l'échantillon et à l'interface film/substrat pour deux configurations de rayon thermique (b) et épaisseur (t).

À partir de l'expression (4.4), Dryden [197] détermine la résistance thermique au sein du film et du substrat :

$$R_{film+sub} = \frac{\theta_{max}}{Q} \tag{4.6}$$

où $\theta_{max} = \theta(r, 0)$ correspond à l'augmentation maximale de la température par rapport à l'ambiante, c'est-à-dire la température à la surface (z = 0) pour 0 < r < b.

Finalement, l'expression de la résistance thermique est donnée par :



Figure 4.7 : Écart relatif maximal entre la température réelle et celle calculée en considérant un rayon thermique fixe à l'interface film/substrat en fonction du rapport b/t.

$$R_{film+sub} = \frac{1}{\pi k_{film}b} \int_{0}^{\infty} \left[\frac{1+K \exp\left(-\frac{2\zeta t}{b}\right)}{1-K \exp\left(-\frac{2\zeta t}{b}\right)} \right] J_{1}(\zeta) \frac{\sin(\zeta)}{\zeta^{2}} d\zeta$$
(4.7)

et J_1 est la fonction de Bessel à l'ordre 1. Cette expression vérifie bien pour $k_{sub} = k_{film}$, (K = 0) le cas d'un contact isotherme sur une surface d'un matériau homogène isotrope de conductivité thermique $k = k_{film} = k_{sub}$ (Figure 4.5 (a)). On retrouve alors la résistance thermique donnée par l'équation (4.2) [196]. Pour une épaisseur de film très fine par rapport à la taille de la source thermique, telle que $\frac{t}{h} \rightarrow 0$, l'expression est égale à [196] :

$$R_{film+sub} \to \frac{1}{4.k_{sub}.b} \tag{4.8}$$

À partir des travaux de Dryden [197], on peut également exprimer uniquement la résistance thermique dans le substrat (R_{sub}) en fonction du rayon thermique à la surface et à l'interface film/substrat (b et b' respectivement), de l'épaisseur du film (t) et des conductivités thermiques des deux matériaux (k_{film} et k_{sub}) :

$$R_{sub} = \frac{1}{\pi k_{film}b'} \int_{0}^{\infty} \frac{(K+1)\exp\left(-\frac{\zeta t}{b}\right)}{1-K\exp\left(-\frac{2\zeta t}{b}\right)} J_{1}(\zeta \frac{b'}{b}) \frac{\sin(\zeta)}{\zeta^{2}} d\zeta$$
(4.9)

Cette résistance thermique diffusive dans le substrat peut également s'exprimer comme :

$$R_{sub} = \frac{1}{4.k_{sub}.b'}$$
(4.10)

L'évaluation numérique des équations (4.9) et (4.10) pour différents b' permet, à l'intersection des deux courbes, de déterminer le rayon thermique b' en fonction du rayon thermique de la surface b pour chaque épaisseur t. La Figure 4.8 (a) présente un exemple obtenu pour b = 100 nm. La courbe en pointillés noirs représente la résistance thermique dans le substrat déterminée par l'équation (4.10), qui ne dépend que de b'. Les courbes en trait plein correspondent aux résistances thermiques déterminées par l'équation (4.9) qui varient selon b' et t. Les intersections des courbes, représentées par les flèches, permettent de déterminer la taille du rayon thermique de l'interface film/substrat (b') pour chaque épaisseur de film. La Figure 4.8 (b) représente les rayons thermiques b' en fonction de l'épaisseur du film (t) pour différents rayons thermiques de surface (b) considérés. Pour l'épaisseur maximale (t = 950 nm), le rayon thermique b' vaut environ 1500 nm. Pour les épaisseurs t et les rayons thermiques b les plus faibles, les rayons thermiques à l'interface film/substrat b' peuvent être de l'ordre ou inférieurs au libre parcours moyen dans le silicium dopé, c'est-à-dire $\Lambda_{sub} \sim 170$ nm. Il convient d'ajouter, dans ces derniers cas, une

résistance thermique balistique pour convenablement décrire la conduction thermique dans l'échantillon.

La résistance thermique dans le film mince (R_{film}) se calcule ensuite à partir de la soustraction de l'équation (4.9) (ou (4.10)) à (4.7) :

$$R_{film} = R_{film+sub} - R_{sub} \tag{4.11}$$

Les résistances thermiques déterminées par les équations (4.7), (4.9) et (4.11) correspondent aux résistances thermiques lors d'un transfert diffusif dans un échantillon composé d'un film mince sur un substrat dont l'interface est parfaite. En réalité l'interface film/substrat peut induire une résistance thermique supplémentaire (R_{int}).



Figure 4.8 : (a) Détermination du rayon thermique à l'interface film/substrat (b') pour chaque épaisseur de film quand le rayon thermique à la surface vaut b = 100 nm. (b) Variation de b' en fonction de b pour chaque épaisseur de film mince.

<u>Résistance de contact à l'interface SiO₂ et Si : R_{int} </u>

La résistance d'interface entre le film et le substrat se calcule à partir de la résistance thermique surfacique ($r_{int} = 5, 1.10^{-9} \text{ m}^2\text{.K.W}^{-1}$) déterminée par Al Mohtar *et al.* [192] pour le même échantillon et la surface par laquelle a lieu le transfert thermique à l'interface film/substrat ($S' = \pi b'^2$) comme indiqué sur la Figure 4.5 :

$$R_{int} = \frac{r_{int}}{\pi . b^{\prime 2}} \tag{4.12}$$

avec le rayon thermique *b*' déterminé précédemment par les équations (4.9) et (4.10). Notons que d'autres valeurs ont été proposées dans la littérature variant de 4,9 10^{-8} m².K.W⁻¹ à 5,1 10^{-9} m².K.W⁻¹ [193]–[195].

Prise en compte du transport semi-balistique : R_{bal}

Comme démontré explicitement par le calcul de *b*' sur la Figure 4.8 (b), les dimensions des rayons thermiques à l'interface film/substrat *b*' peuvent être de l'ordre ou inférieurs au libre parcours moyen dans le silicium dopé ($\Lambda_{sub} \sim 170$ nm) induisant un transfert thermique balistique dans le substrat. La résistance dans le substrat doit donc prendre en compte le transfert partiellement balistique. Dans l'approche de Wexler, la résistance totale peut être vue comme la somme d'une résistance diffusive et une résistance balistique. La résistance thermique balistique (R_{bal}) s'exprime à partir de l'expression de Sharvin (cas du libre parcours moyen moyenné) et peut être utilisée dans l'expression de Wexler [55] :

$$R_{bal} = \frac{4}{3.\pi b^{\prime 2}} \frac{\Lambda_{sub}}{k_{sub}}$$
(4.13)

Dans la couche mince en silice, le libre parcours moyen est estimé être de l'ordre de quelques nanomètres. Face à cette faible valeur, on suppose qu'il n'y a pas de transfert balistique dans le film mince. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite lors de l'évaluation de *b*.

La Figure 4.9 représente l'ensemble des différentes résistances thermiques $(R_{film}, R_{sub}, R_{int} \text{ et } R_{bal})$ et la résistance totale $(R_{ech-structuré})$ de l'échantillon structuré, en fonction de l'épaisseur de la couche mince (t) pour un rayon thermique sur la surface b = 100 nm. On voit clairement que pour les épaisseurs les plus faibles, c'est-à-dire t < b avec b = 100 nm, les résistances thermiques R_{sub} , R_{int} et R_{bal} sont quasiment constantes et du même ordre de grandeur que R_{film} . Puis, à partir de t = 100 nm, plus l'épaisseur de la couche mince augmente, plus les résistances thermiques de l'interface, balistique et du substrat diminuent. La résistance thermique de l'échantillon devient alors dominée par celle de la couche mince de faible conductivité thermique.



Figure 4.9 : Résistance thermique calculée de l'échantillon structuré ($R_{ech-structuré}$) pour une source discoïdale de rayon b = 100 nm en surface de l'échantillon et constituée de quatre résistances thermiques en série, celle dans le film mince (R_{film}), celle due à l'interface film/substrat (R_{int}) et celles dans le substrat diffusive et balistique ($R_{sub-diffusif}$) et ($R_{sub-balistique}$).

Les expressions de l'ensemble des résistances thermiques permettent d'obtenir des valeurs numériques des conductances et conductivités thermiques du système pointe/échantillon étudié qu'il est possible de comparer aux valeurs expérimentales.

4.2.4 Discussion : comparaison expérience - modèle

Lors de mesures SThM, on relève la résistance thermique $\Delta R_{th} = 1/\Delta G$ qui correspond à la résistance thermique du contact pointe/échantillon ($R_{contact}$) et à celle dans l'échantillon (R_{ech}). En comparant les valeurs mesurées sur les échantillons massifs d'étalonnage avec celles mesurées sur les films minces, on en déduit une conductivité thermique effective (k_{eff}) tel que :

$$R_{contact} + R_{ech-massif}(k_{eff}) = R_{contact} + R_{ech-structuré}(k,t)$$
$$R_{contact} + \frac{1}{4.k_{eff}.b} = R_{contact} + R_{ech-structuré}(k,t)$$
(4.14)

Avec l'hypothèse que la résistance de contact pointe/surface ($R_{contact}$) est équivalente sur l'ensemble des matériaux mesurés, on peut exprimer la conductivité thermique effective comme :



Figure 4.10 : Valeurs numériques (traits pleins) de la conductivité thermique effective (k_{eff}) en fonction de l'épaisseur de la couche mince (t) pour différents rayons thermiques de l'interface pointe/échantillon pour la pointe (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé obtenues dans l'air ambiant. Les cercles représentent les valeurs expérimentales et les pointillés noirs l'ajustement correspondant (4.1).

$$k_{eff} = \frac{1}{R_{ech-structuré} \cdot 4.b} \tag{4.15}$$

La Figure 4.10 rappelle les valeurs expérimentales des conductivités thermiques déterminées dans l'air ambiant pour la pointe (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé et les compare aux valeurs effectives k_{eff} . Les traits pleins correspondent aux résultats numériques estimés pour différents rayons thermiques à l'interface pointe/surface (b) et les cercles aux valeurs expérimentales. Les pointillés noirs représentent l'ajustement obtenu par l'équation (4.1). Il apparaît alors, pour les trois pointes SThM étudiées, que les valeurs expérimentales ne suivent pas une seule ligne, et donc un seul b, mais passent de ligne en ligne au fur et à mesure que l'épaisseur du film mince t augmente. La Figure 4.11 représente le rayon thermique (b) en fonction de la conductivité thermique effective de chaque épaisseur de SiO₂. Ces résultats démontrent que plus la conductivité thermique diminue, plus le rayon thermique augmente. C'est-à-dire que pour un matériau peu conducteur thermique les lignes de flux s'étendent sur la surface (b élevé), tandis que pour un matériau conducteur les lignes de flux sont plus perpendiculaires à la surface et s'enfoncent dans le matériau (b faible). Pour la pointe Wollaston, le rayon thermique dans l'air ambiant varie dans la gamme de $b \in [200; 1000]$ nm environ. Pour la pointe KNT, $b \in [250; 2000]$ nm. Enfin pour la pointe Si dopé, $b \in [300; 5000]$ nm. La gamme de ces rayons thermiques, correspondant au transfert thermique par l'air ambiant et le contact, apparait relativement étendue et similaire pour toutes les pointes.



Figure 4.11 : Rayon thermique en fonction de la conductivité thermique effective (k_{eff}) des marches de SiO2 sur substrat de Si pour chaque pointe SThM (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé.

185 Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés En traçant les résistances thermiques mesurées expérimentalement dans l'air ambiant et celles évaluées par le modèle, il est possible d'estimer la résistance thermique de contact entre la pointe et l'échantillon $(R_{contact})$. En effet, expérimentalement on mesure à la fois la résistance thermique dans l'échantillon $(R_{ech-structuré})$ et la résistance thermique de contact pointe/échantillon $(R_{contact})$, tandis que la résistance thermique déterminée par le modèle analytique correspond uniquement à la résistance thermique de l'échantillon $(R_{ech-structuré})$. Les écarts existants entre les valeurs expérimentales et analytiques, observés sur la Figure 4.12, correspondent à la résistance thermique de contact $(R_{contact})$. Pour la pointe Wollaston (Figure 4.12 (a)), les points expérimentaux correspondent aux valeurs analytiques. La résistance de contact est donc faible et non estimable à partir du graphique. Il est seulement possible de dire qu'elle est inférieure à 0,1 10⁵ K.W⁻¹. Pour la pointe KNT (Figure 4.12 (b)), il existe une résistance de contact estimée à $R_{contact} = (46, 6 \pm 1, 6) 10^5$ K.W⁻¹, cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déterminée par Spiece [193] sur le même échantillon avec une pointe KNT également ($R_{contact} = 26 10^5$ K.W⁻¹). Enfin pour la pointe Si dopé, la résistance de contact est évaluée à $(1,5 \pm 0,5) 10^5$ K.W⁻¹.



Figure 4.12 : Résistances thermiques expérimentales et analytiques déterminée dans l'air ambiant permettant d'évaluer la résistance de contact pointe/échantillon pour les trois pointes étudiées (a) Wollaston, (b) KNT et (c) Si dopé.

Les résultats présentés sur cet échantillon de couches minces de silice d'épaisseurs variables sur un substrat de silicium dopé explicitent les dimensions en jeu lors du transfert thermique entre la pointe SThM et l'échantillon. Dans l'air ambiant, les pointes Wollaston et KNT montrent une diminution de la conductance thermique mesurée $\Delta \bar{G}_{qlobal}$ avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince sur toute la gamme d'épaisseur testée $t \in [3 - 1000]$ nm. C'est-à-dire que le signal thermique, dans l'air ambiant, est sensible en profondeur jusqu'à une distance d'au moins 1000 nm environ. Les mesures réalisées avec la pointe KNT, sous vide primaire, montrent par contre qu'à partir d'une épaisseur $t \sim 300$ nm, le signal thermique devient constant et ne permet plus de différencier les différentes épaisseurs. Le volume sondé en profondeur est donc plus faible dans le vide primaire que celui sondé sous air ambiant. La correspondance entre les valeurs expérimentales et celles du modèle analytique permet d'évaluer le rayon thermique correspondant au transfert thermique dans l'air ambiant. Ces résultats montrent que le rayon thermique effectif (b) augmente lorsque la conductivité thermique effective de l'échantillon diminue pouvant varier de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plus de 1000 nm. Par la comparaison des valeurs du modèle et de l'expérience, on estime également la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon. Pour la pointe Wollaston celle-ci est faible et estimée inférieure à $0,1 \ 10^5$ K.W⁻¹. Pour la pointe KNT, elle est de l'ordre de $(46,6 \pm 1,6)$ 10⁵ K.W⁻¹.

Pour la pointe Si dopé, il subsiste une incompréhension pour les résultats expérimentaux observés. La variation de $\Delta \bar{G}_{global}$ n'est pas monotone avec l'augmentation de l'épaisseur de SiO₂. À partir des épaisseurs intermédiaires, le signal thermique augmente puis diminue de nouveau. On a pu mettre en avant que cette variation n'est pas liée au transfert thermique par conduction par l'air car le même

résultat est présent pour les mesures sous vide primaire. On a également vérifié que la position du levier au-dessus de l'échantillon n'influençait pas les résultats mesurés. Il est possible que la pointe SThM Si dopé soit majoritairement sensible à la surface de l'échantillon et beaucoup moins au volume en profondeur. Les variations de $\Delta \bar{G}_{global}$ correspondraient alors à une variation de l'état de surface de l'échantillon comme la rugosité ou les dimensions. On observe d'ailleurs que les mesures de $\Delta \bar{G}_{global}$, sous air ambiant, sont constantes à partir de l'épaisseur t = 300 nm, appuyant l'hypothèse que la sensibilité en profondeur de la pointe Si dopé est faible par rapport aux deux autres pointes. La comparaison avec le modèle indique en outre que le rayon thermique correspondant au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon varie de 300 à 5000 nm environ selon la conductivité thermique effective. La sensibilité thermique de cette sonde serait donc plus importante sur la surface de l'échantillon plutôt qu'en profondeur. Pour cette pointe la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon est estimée à $(1,5 \pm 0,5) 10^5$ K.W⁻¹.

L'épaisseur de couche mince de SiO_2 la plus faible, peut être comparée à un film d'oxyde natif dont l'épaisseur est de l'ordre de 1-2 nm [85] et qui apparait naturellement sous air ambiant sur les surfaces de certains métaux ou semiconducteurs. La variation de la conductivité thermique effective engendrée par une épaisseur d'oxyde natif de quelques nanomètres est systématiquement détectée par toutes les pointes, pour les matériaux très conducteurs. Par contre, il est difficile de donner une conductivité thermique équivalente au massif car les courbes d'étalonnage sont imprécises.

4.3 Étude de polymères par SThM

Lors de l'étude de polymères par SThM, il est aujourd'hui usuel d'utiliser la pointe Si dopé qui peut atteindre les températures les plus élevées et qui a l'avantage d'être la pointe la plus fine [10]. Les polymères, qui ont de faibles conductivités thermiques, des coefficients de dilatation thermique élevés et des températures de changement de phase faibles comparés aux métaux ou semiconducteurs, sont adaptés pour être étudiés par SThM. Lorsque la pointe est en contact sur la surface d'un échantillon polymérique et est chauffée progressivement, les propriétés thermophysiques (thermomécaniques et thermiques) du matériau peuvent alors être analysées. En effet, dans le cas des polymères,

- le matériau, faiblement conducteur, peut localement être chauffé significativement par la pointe,
- l'AFM peut détecter la dilatation locale du polymère, induite par son chauffage par la pointe.

De plus, les valeurs de la conductivité thermique faibles des polymères leur permettent d'être dans la zone de sensibilité en conductivité thermique des mesures SThM.

4.3.1 Échantillons d'étalonnage pour des mesures de changement de phase

4.3.1.1 Échantillons et métrologie

Polymères massifs

Neuf polymères provenant de différents fournisseurs (Goodfellow, Sigma-Aldrich et RadioSpares Components) ont été sélectionnés pour leur température de changement de phase variant entre 50 °C et 250 °C environ. Cinq de ces échantillons sont des polymères amorphes (PVC, PS, PMMA, PC et PSu) ayant leur température de transition vitreuse (T_g pour « glass transition temperature » en anglais) dans la gamme [50 – 250 °C]. Les quatre autres échantillons sont des polymères semi-cristallins (PCL, LDPE, POM et PET) dont la température de fusion (T_m pour « melting temperature » en anglais) est comprise dans la même gamme. Les valeurs exactes de ces températures ont été mesurées par DSC par deux instituts de métrologie, le National Physical Laboratory (NPL) au Royaume-Uni et le Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) en France. Les résultats du NPL et du LNE reportés dans le

Tableau 4.3 sont proches mais pas exactement similaires avec des écarts d'autant plus grands que la température de changement de phase est faible. La majorité des écarts sont de l'ordre de l'incertitude de la méthode, évaluée par le LNE à 2 K, sauf pour le PVC où l'écart est de 8 K. Pour la suite de l'étude on prendra en compte la température moyenne de celles mesurées par le NPL et le NLE et on considèrera une incertitude de 2 K pour tous les échantillons sauf pour le PVC pour lequel on prendra 8 K.

Le LNE a également déterminé la conductivité thermique (à 23 °C) de certains échantillons, à partir des mesures de la diffusivité thermique (a_d en m².s⁻¹), de la capacité thermique (C_p en J.kg⁻¹.K⁻¹) et de la masse volumique (ρ_v en kg.m⁻³) de chaque matériau (méthode détaillée chapitre III partie 3.3.1). Les données dans le Tableau 4.3 sont caractéristiques des valeurs attendues pour les polymères, c'est-à-dire positionnées entre 0,1 et 0,3 W.m⁻¹.K⁻¹. L'incertitude sur ces valeurs, donnée par le LNE, est de 5 %. Les valeurs ou les gammes des conductivités thermiques indiquées par les fournisseurs sont également répertoriées dans le Tableau 4.3.

L'objectif de l'étude SThM de ces échantillons est de déterminer les températures de changement de phase de ces matériaux et de les comparer à celles évaluées par DSC. Ces mesures SThM ont également pour but d'établir une courbe d'étalonnage en température qu'il sera possible d'utiliser pour déterminer la température de changement de phase d'un matériau d'intérêt. On a également souhaité jumeler cette étude thermomécanique à celle thermophysique déjà développée pour évaluer des conductances thermiques (chapitre III). Le protocole est détaillé dans la partie suivante.

Polymères		DSC température (°C)			Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	
			NPL	LNE	LNE	Fournisseur
Amorphes	Polyvinylchloride (PVC)	T_{g}	71,8	63,5	0,238	0,12-0,25
	Polystyrene (PS)		120,3	116,4	-	0,10-0,13
	Polymethyl methacrylate (PMMA)		122,9	118,6	0,187	0,17-0,19
	Polycarbonate (PC)		147,2	148,6	0,221	0,19-0,22
	Polysulfone (PSu)		187,8	186,3	0,174	0,26
Semi-cristallins	Polycaprolactone (PCL)*	T_m	62,1	-	-	0,2
	Low density polyethylene (LDPE)		109,9	110,7	-	0,33
	Polyoxymethylene (POM)**		168,1	166,7	-	0,23
	Polyethylene terephthalate (PET)		250,4	248,1	0,265	0,15-0,4

Tableau 4.3 : Polymères amorphes et semi-cristallins sélectionnés comme échantillon d'étalonnage provenant du fournisseur Goodfellow sauf pour deux échantillons indiqués par *(fournisseur : Sigma-Aldrich) et **(fournisseur : RadioSpares Components). Températures de changement de phase mesurées par DSC par le NPL et le LNE, et conductivités thermiques mesurées par le LNE et données par les fournisseurs.

Protocole de mesures simultanées

Le protocole adopté permet d'évaluer simultanément la/les température(s) de changement de phase du matériau étudié et également la conductance thermique du système pointe-échantillon. Il s'appuie sur celui proposé par Anasys Instrument (Bruker) pour déterminer les températures de changement de phase [78][106][198]. Lorsque la pointe SThM est au contact de la surface du polymère, la pointe est progressivement chauffée par effet Joule et la déflexion du levier est relevée pour tracer la courbe Déflexion = f (Température) comme représenté sur la Figure 4.13. Au fur et à mesure que la pointe chauffe, le polymère chauffe. Ce dernier se dilate, entrainant une augmentation du signal de déflexion

de la pointe (zone 1). Puis, lorsque la température de surface de l'échantillon atteint localement la température de changement de phase du polymère, la surface du polymère devient plus molle (caoutchouteuse ou liquide) entrainant une variation caractéristique du signal de déflexion : une stabilisation (zone 2) ou une chute (zone 3). À partir de ces courbes, deux choix peuvent être faits pour déterminer la température de changement de phase. Soit on considère la température à partir de laquelle la tendance n'est plus linéaire, c'est-à-dire le point d'inflexion (comme représenté sur la Figure 4.13 par les droites en pointillés de la courbe Déflexion = f (Température)). Soit on considère la température à laquelle la valeur maximale (ou le plateau) est atteinte. L'écart entre les deux techniques de détermination est de l'ordre de 5 - 7 % au maximum.

Simultanément à ces mesures thermomécaniques, on mesure également les signaux permettant d'évaluer la conductance thermique du système pointe-matériau étudié. On relève donc la puissance injectée dans la pointe (P_p) et son élévation en température maximale (à l'extrémité de la pointe) par rapport à l'ambiante (θ) pour pouvoir mesurer la conductance thermique : $G = \frac{P_p}{\theta}$. Le système d'alimentation électrique et de mesure des signaux est le module *NanoTA2TM* d'Anasys Instruments présenté dans le chapitre II, partie 2.2.2.1. Au préalable des mesures, il est nécessaire de réaliser la correspondance entre les signaux adimensionnés renvoyés par le module et les valeurs réelles de résistance, courant et puissance électriques relatives à la pointe. De même, la connaissance de la température de la pointe se fait par un étalonnage préliminaire dans un four (chapitre II, partie 2.3.3.3). Afin d'évaluer une éventuelle dérive thermique ou une modification soudaine de la résistance électrique de la pointe, des mesures dans l'air et sur un échantillon de référence en silicium sont réalisées entre les échantillons étudiés. Chauffer la pointe hors contact dans l'air permet également de la « nettoyer » si éventuellement un morceau de polymère est resté accroché. En la chauffant suffisamment, on peut en effet atteindre la température de fusion du polymère pour qu'il se détache.

L'influence de la rugosité de surface ayant clairement été démontrée lors des mesures de conductivité thermique par SThM dans les chapitres précédents, elle a également été évaluée lors de mesures de température de changement de phase par SThM.



Figure 4.13 : Mesure thermomécanique de température de changement de phase de polymères par SThM.

Influence de la rugosité de surface

Pour tester l'influence de la rugosité de surface sur les mesures thermomécaniques de température de changement de phase, la surface d'un échantillon de PMMA a été préparée de deux manières. Pour le premier échantillon, la surface a été usinée par microtomie classique au NPL [199]. Le deuxième échantillon est préparé par ultramicrotomie [200][201] par le Centre Technologique des Microstructures (CTµ, Lyon). Les images AFM, présentées Figure 4.14 (b) et (c), montrent que la rugosité est nettement diminuée lorsque la surface est préparée par ultramicrotomie. Les hauteurs les plus grandes peuvent atteindre 5 µm sur l'échantillon le plus rugueux, elles sont inférieures à 100 nm sur les échantillons travaillés par ultramicrotomie. Les rugosités RMS mesurées sur une surface de 30 x 30 µm² sont égales respectivement à $\delta Z_{RMS} = 1040$ nm et $\delta Z_{RMS} = 8,22$ nm pour les surfaces préparées par microtomie et ultramicrotomie.



Figure 4.14 : (a) Mesures thermomécaniques de température de changement de phase du PMMA ayant des états de surface différents. (b) et (c) Images topographiques AFM de la surface du PMMA préparée par (b) microtomie et (c) ultramicrotomie.

Sur la Figure 4.14 (a), les courbes de déflexion en fonction de la température moyenne de la pointe réalisées en six endroits sur les deux surfaces montrent de manière évidente que la répétabilité des mesures est assurée sur la surface plane et qu'à l'inverse la surface la plus rugueuse entraine une dispersion sévère des mesures. Ces résultats démontrent l'influence de la rugosité sur les mesures thermomécaniques réalisées par SThM. Dans la suite de l'étude, sur l'ensemble des échantillons d'étalonnage (Tableau 4.3), une surface de 1 mm² environ a été préparée par ultramicrotomie par le CT μ réduisant la rugosité de surface RMS à 10-15 nm environ.

4.3.1.2 Courbe d'étalonnage en température de changement de phase

Les mesures thermomécaniques pour déterminer les températures de changement de phase sont réalisées sur les neuf polymères (Tableau 4.3) à la suite, sur une demi-journée environ. Les mesures de contrôle dans l'air sont réalisées entre chaque échantillons et sur le silicium avant et après les échantillons de polymères. Pour chaque échantillon, cinq courbes en cinq endroits différents sur l'échantillon sont réalisées. La Figure 4.16 (a) présente les cinq répétitions (en pointillés) et la courbe moyenne (en trait plein) pour l'ensemble des échantillons. Sur chaque courbe, la température de changement de phase est évaluée lorsque la valeur maximale (ou le plateau) de la déflexion est atteinte. La dispersion mesurée sur les cinq répétitions des températures de changement de phase est de 5,3 K en moyenne (avec une valeur maximale de 8,8 K pour le PS et minimale de 1,3 K pour le PET). La Figure 4.16 (b) présente la valeur moyenne de température de changement de phase déterminée par SThM (T_{SThM}) en fonction de celle déterminée par DSC (T_{DSC}). L'ensemble des points est ajusté par une droite. La pente de cette droite

est proche de 1 mais les points sont relativement dispersés autour de la droite. Ces écarts peuvent s'expliquer par plusieurs raisons :

(1) la variation de la conductivité thermique des polymères

Cette approche suppose que la conductivité thermique des polymères est identique, or il existe une faible variation d'un polymère à un autre. La Figure 4.15 représente l'écart de T_{DSC} (mesurée par DSC et évaluée par la courbe d'étalonnage) en fonction de la conductivité thermique de chaque polymère. Les barres d'erreur rouges correspondent aux incertitudes données par le fournisseur, celles en noires mesurées par le LNE. Malgré ce qui est attendu, aucune tendance ne se dégage de ce graphique. La dispersion des points autour de la droite n'est pas uniquement due à la variation de conductivité thermique entre les polymères.

(2) l'étalonnage en température de la pointe

L'étalonnage en température dans le four de la pointe SThM a été réalisée jusqu'à $T_{four} = \overline{T}_{sonde} =$ 130 °C environ pour des raisons pratiques. Lors d'un échauffement par effet Joule, la correspondance entre la température moyenne de la sonde \overline{T}_{sonde} et la température maximale à l'extrémité de la pointe $T_{extrémité}$ a été évaluée à $T_{extrémité} = 1,26$. \overline{T}_{sonde} (section 2.3.3.4 du chapitre II). Une première incertitude existe sur ce coefficient. De plus, l'étalonnage en température de la pointe est précis (car évalué expérimentalement) jusqu'à $T_{extrémité} = 165$ °C. Pour les températures supérieures, la même courbe d'étalonnage est appliquée mais il peut exister un biais supplémentaire. Cette zone est indiquée par un rectangle grisé sur la Figure 4.16 (a).

(3) la différence de température entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon

Il existe une différence de température entre l'extrémité de la pointe et la surface de l'échantillon, engendrée notamment par la résistance de contact. Cette résistance de contact dépend, entre autre, de l'adhésion entre la pointe et l'échantillon et celle-ci peut être différente selon les polymères étudiés.



Figure 4.15 : Écart de T_{DSC} mesurée par DSC et évaluée par la courbe d'étalonnage de la Figure 4.16 (b) en fonction de la conductivité thermique du polymère.

Les mesures thermomécaniques SThM permettent de détecter les températures de changement de phase des polymères amorphes et semi-cristallins choisis dans la gamme de température [50 - 300 °C]. Pour les trois polymères amorphes PVC, PS et PMMA la température de transition vitreuse (T_g) se caractérise par un plateau sur la courbe de déflexion. Après celui-ci, on détecte également pour ces trois polymères ce qui semble être leur température de fluidification (T_s pour « softening temperature » en anglais) lorsque le signal de déflexion chute de manière abrupte respectivement à $T_s = 135 \text{ °C}$, $T_s = 347 \text{ °C}$ et $T_s = 274 \text{ °C}$ pour le PVC, PS et PMMA. Pour les deux polymères amorphes PC et PSu, la température de transition vitreuse se caractérise par une chute abrupte du signal de déflexion suggérant un passage d'un état vitreux à un état visqueux directement (sans état intermédiaire caoutchouteux). Cet effet est caractéristique des polymères de faible masse molaire d'enchevêtrement [117][118]. Pour les quatre polymères semi-cristallins (PCL, LDPE, POM et PET), la température de fusion (T_m) est identifiable lors de la chute brutale du signal de déflexion.



Figure 4.16 : (a) Déflexion en fonction de la température de la pointe SThM. La zone grisée correspond à la gamme de température pour laquelle l'étalonnage en température de la pointe est déduite et non directement mesurée expérimentalement dans le four. (b) Comparaison des températures de changement de phase des polymères déterminées par DSC et par SThM.

Pour chaque système pointe-échantillon, les conductances thermiques évaluées simultanément aux courbes de déflexion sont représentées sur la Figure 4.17 (a). Il apparait pour tous les échantillons deux zones : une première dans laquelle la conductance thermique (*G*) est globalement constante, puis une seconde où *G* augmente. L'augmentation de *G* est corrélée à la température de fusion (T_m) pour les polymères semi-cristallins, à la température de fluidification (T_s) pour les échantillons de PVC, PS et PMMA et à la température de transition vitreuse (T_g) pour le PC et PSu. Cette croissance de *G* est en fait relative à une augmentation de l'aire de contact pointe-échantillon au fur et à mesure que la pointe s'enfonce dans le polymère visqueux ou liquide. Par contre la transition détectable de *G*. À titre de comparaison, les conductances thermiques évaluées hors contact dans l'air et en contact sur le silicium sont également représentées. Sur ces mesures, le signal reste constant sur toute la gamme de températures étudiée. Quelques sauts sont systématiquement observés sur l'ensemble des signaux de *G*, ces sauts ne sont pas représentatifs du système pointe-échantillon étudié mais sont attribués à un phénomène intervenant lors des changements de calibre de l'appareil électronique de mesure.

La Figure 4.17 (b) reporte la conductance thermique mesurée de chaque polymère, avant que la pointe ne s'enfonce dans le polymère, en fonction de la conductivité thermique connue du matériau déjà donnée dans le Tableau 4.3. Lorsque la conductivité thermique a été mesurée par le LNE, cette valeur est prise en compte (représentée avec des barres d'erreur en gris sur le graphique), sinon celle donnée par le fournisseur est considérée (représentée avec des barres d'erreur en rouge sur le graphique). Comme attendu, on observe une légère augmentation de la conductivités thermique avec l'augmentation de la conductivité thermiques très proches, la gamme de conductivité thermique observée est restreinte et donc la variation de la conductance thermique du système pointe-échantillon dans cette gamme est faible (15 % au maximum).

Il est important de préciser que l'évaluation des conductances thermiques en suivant ce protocole est moins précis que celui développé exclusivement dans le but d'évaluer les conductances et conductivités thermiques comme proposé dans le chapitre III. Ici la pointe n'est pas maintenue à une force appliquée constante et de plus elle indente les polymères analysés et récupère de la matière. Il est donc probable qu'à l'extrémité de la pointe quelques contaminations restent accrochées malgré l'attention portée à chauffer la pointe hors contact pour limiter toute contamination. Ces variations de l'extrémité de la pointe influent sur la mesure de la conductance thermique du système pointe-échantillon entrainant une dispersion des mesures de *G* estimée à 5 % environ.



Figure 4.17 : (a) Évolution de la conductance thermique du système pointe-échantillon (ou pointe hors contact dans l'air) en fonction de la température de la pointe. Les zones entourées par des pointillés traduisent l'augmentation de la conductance thermique liée à l'enfoncement de la pointe dans le polymère une fois la température de changement de phase dépassée. (b) Conductance thermique (avant enfoncement de la pointe) en fonction de la conductivité thermique du polymère. Les conductances thermiques déterminées dans l'air et sur le silicium sont tracées comme repère.

Application de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage en température de changement de phase (Figure 4.16 (b)) est utilisée pour déterminer celle de trois polymères massifs hautement semi-cristallins. Ces derniers sont ceux proposés par Anasys Instrument (comme set d'étalonnage). Ce set est constitué d'un échantillon de PCL, de HDPE et de PET de températures de fusion annoncées respectivement à $T_m = 55$ °C, $T_m = 130$ °C et $T_m = 238$ °C. En pratique pour s'assurer de la fiabilité des mesures, l'ordre de mesure suivant a été suivi :

- 1. Silicium
- 2. Échantillons d'étalonnage (PVC, PS, PMMA, PC, PSu, PCL, LDPE, POM, PET)
- 3. Silicium
- 4. Échantillons « inconnus » d'Anasys Instrument (PCL_{anasys}, HDPE_{anasys}, PET_{anasys})
- 5. Silicium
- 6. Échantillons d'étalonnage (PCL, LDPE, POM, PET)
- 7. Silicium

et entre chaque échantillon, une courbe hors contact dans l'air a été réalisée. Pour chaque échantillon, cinq mesures en cinq points différents ont été effectuées. On a fait le choix pour la vérification en étape 6, de ne prendre en compte que les échantillons semi-cristallins. Ce choix est motivé par la volonté de comparer les courbe d'étalonnage et l'écart observé entre celles obtenues avec 9 ou 4 échantillons. En effet plusieurs températures des échantillons d'étalonnage sont proches et l'objectif est plutôt d'avoir à disposition deux sets d'étalonnage : un premier pour les polymères semi-cristallins (pour déterminer des T_m) et un second pour les polymères amorphes (pour déterminer des T_g). La Figure 4.18 présente l'étalonnage 1 (sur 9 échantillons), l'étalonnage 2 (sur 4 échantillons) et les valeurs déterminées sur les trois polymères d'Anasys. On observe entre les deux courbes d'étalonnage une légère variation, mais l'ordre de grandeur correspond à la dispersion des mesures évaluée à 7 K au maximum. Les températures de fusion déterminées par SThM sur les trois échantillons d'Anasys, PCL, HDPE et PET, sont respectivement égales à T_m -SThM = 51,3 ± 5,1 °C, T_m -SThM = 121,3 ± 1,5 °C et T_m -SThM = 258,5 ± 1,5 °C. Les incertitudes sur les mesures de T_m -SThM correspondent à la dispersion des mesures. En utilisant les deux courbes d'étalonnage et en prenant la valeur moyenne, les températures de fusion

équivalentes en DSC sont respectivement évaluées à $T_{m-DSC} = 53 \pm 14$ °C, $T_{m-DSC} = 127 \pm 10$ °C et T_{m-DSC} $= 273 \pm 3$ °C pour les polymères PCL, HDPE et PET. Ici l'incertitude correspond à l'écart entre la valeur moyenne et les valeurs déduites des deux courbes d'étalonnage, et atteint 15 K au maximum. Les valeurs obtenues de T_{m-DSC} sont en accord avec celles annoncées par Anasys (55 °C, 130 °C et 238 °C).

Ces résultats montrent que le protocole suivi permet de détecter et déterminer correctement la température de changement de phase de polymères massifs par mesure SThM avec une incertitude de quelques degrés. La correspondance avec une courbe d'étalonnage pour évaluer la température DSC équivalente est quant à elle corrélée au nombre d'échantillons d'étalonnage pris en compte pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. L'incertitude peut alors atteindre environ 15 K sur la température DSC.



Figure 4.18 : Application des courbes d'étalonnage pour déterminer la température de fusion de trois polymères semi*cristallins*



Observations :



Figure 4.19 : Images optiques de l'indentation et de la déformation surfacique observées après la réalisation de mesures SThM sur le (a) PS, (b) PMMA, (c) PC et (d) PSu.

La réalisation du protocole pour déterminer les températures de changement de phase de polymères entraine une détérioration permanente de la surface du matériau. Comme le montrent les images optiques présentées sur la Figure 4.19, il résulte de l'échauffement local de la pointe sur le polymère une indentation et éventuellement un « gonflement » de la surface. Pour les polymères amorphes PC et PSu on observe une indentation mais aucun gonflement. Ces résultats sont caractéristiques des polymères ayant un faible coefficient de dilatation thermique ($\alpha_{PC} \sim 66 - 70 \ 10^{-6} \ K^{-1}$ et $\alpha_{PSu} \sim 56 \ 10^{-6} \ K^{-1}$ d'après les données du fournisseur Goodfellow) et présentant à T_g une transition directe d'un état vitreux à un état

visqueux (sans état intermédiaire caoutchouteux). Pour les polymères amorphes PS et PMMA, un gonflement est observé autour des indentations. Ces gonflements sont intervenus entre T_g et T_s . Ils sont donc caractéristiques de la phase caoutchouteuse du polymère et traduisent la variation du coefficient de dilatation thermique intervenant entre les deux phases [129]. Les valeurs données par le fournisseur sont $\alpha_{PS} \sim 30 - 210 \ 10^{-6} \ K^{-1}$ et $\alpha_{PMMA} \sim 70 - 77 \ 10^{-6} \ K^{-1}$, sans distinction de phase. Ils sont a priori supérieurs à ceux du PC et PSu, ce qui explique également la différence d'indentation observée. En arrêtant le chauffage juste après Tg, lors des mesures sur PS et PMMA, les détériorations sont limitées (pas de gonflements).

4.3.2 Couches minces de polymères sur substrat

4.3.2.1 Échantillons

Les échantillons constitués de couches minces sur substrat sont fabriqués par l'Institut Catalan de Nanoscience et de Nanotechnologie (ICN2) en Espagne. Deux matériaux ont été utilisés comme substrats, le silicium et le quartz. Ces matériaux ont été choisis pour leurs conductivités thermiques, l'une étant élevée (silicium : $k_{Si} \sim 148 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) et la seconde étant faible (quartz : $k_{SiO_2} \sim 1 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$). Les couches minces sont en polystyrène (PS) déposées par la technique de « spin coating ». Avant la déposition de la couche mince, le silicium est nettoyé à l'éthanol avant d'être rincé avec de l'eau ultra-pure et séché sous azote. Sur le substrat en silicium les épaisseurs des couches minces varient de 15 nm à 9200 nm, et de 15 nm à 182 nm sur le substrat en quartz. Les valeurs exactes des épaisseurs (*t*), mesurées par réflectométrie à rayons X (XRR) pour les échantillons avec un substrat de SiO₂ et par éllipsométrie pour les substrats en Si, sont répertoriées dans le Tableau 4.4. La rugosité RMS de surface est également mesurée par XRR. Pour l'ensemble des échantillons elle est inférieure à $\delta Z_{RMS} < 0,5$ nm.

L'objectif de ces échantillons est de caractériser l'influence du substrat sur la mesure de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur de la couche mince de polymère.



Substrat de silicium	Substrat de quartz		
<i>t</i> = 15 nm	t = 15 nm		
<i>t</i> = 30 nm	<i>t</i> = 18 nm		
<i>t</i> = 111 nm	<i>t</i> = 30 nm		
<i>t</i> = 326 nm	<i>t</i> = 61 nm		
<i>t</i> = 528 nm	<i>t</i> = 71 nm		
<i>t</i> = 907 nm	<i>t</i> = 96 nm		
<i>t</i> = 9200 nm	t = 182 nm		

Tableau 4.4 : Épaisseurs des couches minces sur les substrats de silicium et de quartz, déterminées par réflectométrie à rayons X (avec une précision de 1%) pour les substrats en quartz et par éllipsométrie pour les substrats en Si.

4.3.2.2 Résultats

Le protocole d'étalonnage a été suivi en prenant en compte les cinq polymères amorphes (PVC, PS, PMMA, PC, PSu) et le silicium. Les mesures sur ces échantillons d'étalonnage ont été réalisées avant et après les expériences sur les couches minces sur substrat. Les deux séries d'échantillons (substrats de silicium et de quartz) ont été traitées séparément, c'est-à-dire que les mesures d'étalonnage ont été réalisées pour chaque série. Sur chaque échantillon, cinq mesures sont effectuées en cinq points différents.



Figure 4.20 : (a) Courbes de déflexion en fonction de la température de la pointe SThM sur les échantillons de couches minces de PS sur substrat de silicium. (b) Évaluation de la température de transition vitreuse sur les couches minces sur substrat à l'aide des deux courbes d'étalonnage réalisées avant et après les mesures sur les couches minces.

Les mesures réalisées sur les couches minces de PS sur substrat de silicium sont présentées sur la Figure 4.20. Sur le signal de déflexion de la pointe (Figure 4.20 (a)), la variation caractéristique (chute du signal) survenant à la transition vitreuse du polymère est observée pour les épaisseurs de couche mince de PS les plus élevées (t = 9200 nm, 907 nm, 528 nm et 326 nm). La température T_g « apparente » (température de l'extrémité de pointe SThM à laquelle est détecté le changement de phase) est d'autant plus faible que l'épaisseur de la couche mince est élevée. À la chute, la pente dDéflexion/dT_{pointe_SThM} est d'autant plus élevée que t est élevée. Pour l'épaisseur t = 111 nm, la chute du signal de déflexion, caractéristique du changement de phase, est nettement plus faible et la dispersion des 5 répétitions (indiquées par des flèches sur la Figure 4.20 (a)) est très élevée comparée aux autres échantillons. Enfin pour les épaisseurs de couches les plus faibles, t = 30 et 15 nm, le signal de déflexion ne permet pas de détecter la température de transition vitreuse de la couche mince de PS. Comme moyen de comparaison, le signal obtenu sur le silicium est présenté et il apparait similaire à ceux mesurés sur les couches les plus minces. Pour les couches de PS sur substrat de silicium, il existe donc, une dépendance de la chute du signal de déflexion en fonction de l'épaisseur de la couche : plus la couche est épaisse, plus le signal le déflexion chute (pente différente également), plus la température de changement de phase apparente est faible.

Les mesures réalisées sur les couches sur un substrat de quartz, présentées Figure 4.21, révèlent que pour cette configuration, quelle que soit l'épaisseur de la couche de polymère, la température de transition vitreuse est détectable et observée sur les signaux de déflexion de la pointe. Cependant, la baisse du signal de déflexion est variable d'une épaisseur de couche à une autre mais sans tendance particulière.

Les températures de transition vitreuse apparente, estimées à partir des deux courbes d'étalonnage pour chaque épaisseur de couche sont présentées Figure 4.20 (b) pour les substrats de silicium et Figure 4.21 (b) pour les substrats de quartz. Les températures SThM exactes déduites de la correspondance avec les courbes d'étalonnage sont présentées Figure 4.22 (a) en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Il apparait que pour les échantillons avec un substrat en silicium, plus l'épaisseur de la couche de polymère est faible plus la température de transition vitreuse est élevée. La dépendance entre la température de transition vitreuse T_g et l'épaisseur de la couche est logarithmique et la variation de T_g est d'environ 20 K pour une diminution de deux ordres de grandeur de l'épaisseur de la couche mince. À l'inverse, pour les couches minces de PS sur un substrat de SiO₂, les températures de transition vitreuse diminuent avec la diminution de l'épaisseur de la couche (une baisse de 2 K environ sur une diminution d'un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche).



Figure 4.21 : (a) Courbes de déflexion en fonction de la température de la pointe SThM sur les échantillons de couches minces de PS sur substrat de quartz. (b) Évaluation de la température de transition vitreuse sur les couches minces sur substrat à l'aide des deux courbes d'étalonnage réalisées avant et après les mesures sur les couches minces.

Les mesures de conductances thermiques (*G*) réalisées sur les couches de PS, avant que la température de transition vitreuse ne soit atteinte, sont présentées sur la Figure 4.22 (b). Cette conductance thermique est une conductance effective du système {couche sur substrat}, qui traduit le transfert thermique entre la pointe et l'échantillon via l'air ambiant et le contact mécanique. Les résultats obtenus pour les couches minces sur substrat de silicium montrent que la conductance thermique augmente lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Cette tendance est en accord avec ce qui est attendu : si l'épaisseur isolante du polymère diminue, le substrat conducteur est ressenti par la pointe SThM, augmentant la conductance thermique effective du volume sondé par la pointe.

Pour les échantillons de couches minces sur un substrat de quartz, les valeurs sont plutôt similaires sauf pour l'épaisseur la plus importante pour laquelle la conductance thermique est la plus faible. La dispersion des mesures, caractérisée par l'étendue des cinq répétitions, est cependant bien plus importante pour ce point, ce qui ne permet pas de conclure avec certitude sur la baisse observée pour cette épaisseur. Étant donné la dispersion des mesures et le protocole expérimental suivi, il n'est pas possible de comparer les valeurs obtenues sur les substrats de silicium à celles obtenues sur le substrat de quartz. En effet les mesures ont été réalisées avec un intervalle de temps qui induit une variation des conditions expérimentales.



Figure 4.22 : (a) Température de transition vitreuse et (b) conductance thermique mesurées par SThM sur les couches minces de PS sur substrat de silicium ou de quartz en fonction de l'épaisseur de la couche mince.

4.3.2.3 Discussion

Ces résultats pour les couches minces de polymère de PS sur différents substrats montrent à la fois l'impact des propriétés thermiques du substrat et de l'épaisseur de la couche mince sur la température

de transition vitreuse apparente de la couche mince de PS (T_g) et la conductance thermique effective du système pointe-échantillon (G). Selon le substrat, les variations de $T_g = f(t)$ sont opposées bien que les variations de G = f(t) soient similaires. La diminution de G avec l'augmentation de t, présentée sur la Figure 4.22 (b), correspond à ce qui est attendu, à savoir une diminution de la conductivité thermique effective avec l'augmentation de la couche mince isolante de PS. Les variations de T_g apparente peuvent s'expliquer d'un point de vue thermique.

Lorsque le substrat est bien plus conducteur thermiquement que la couche mince, le flux thermique est « attiré » vers le substrat et traverse la couche mince de la manière la plus directe (Figure 4.23 (a)). L'épaisseur de la couche mince influe alors sur ce transfert thermique. Plus la couche mince est épaisse, moins l'effet du substrat est marqué. À l'inverse lorsque l'épaisseur de la couche est très faible, le substrat conducteur attire le flux de chaleur, nécessitant une température SThM plus élevée pour atteindre la transition vitreuse de la couche mince de polymère. Sur un substrat isolant thermique (comme le quartz), il n'existe pas de fort contraste thermique au sein de l'échantillon, les lignes de flux thermique s'étalent majoritairement dans la couche mince et donc plus l'épaisseur diminue, plus la température de transition vitreuse diminue (Figure 4.23 (b)).



Figure 4.23 : Schémas illustrant la dissipation du flux au sein d'un échantillon constitué de couches minces de PS sur un substrat (a) de silicium et (b) de quartz.

Dans la littérature, de nombreuses études ont été menées sur des couches minces de polymères sur différents substrats. Le Tableau 4.5 récapitule certaines d'entre elles qui ont été réalisées par différentes techniques expérimentales (éllipsométrie, réflectivité des rayons X, SIMS, SPM, SThM) sur des couches minces de PS (ou PMMA) sur différents substrats. Dans le tableau, la préparation et l'histoire de l'échantillon sont précisées. Dans certains cas, de l'oxyde natif peut être présent sur le substrat de silicium. Les cases coloriées en jaune sont celles correspondantes aux expériences pour lesquelles T_g augmente quand t diminue. Les cases grisées correspondent à la tendance opposée (T_g diminue lorsque t diminue). Les résultats sont variés et parfois contradictoires d'une technique à une autre mais également pour une même technique. Différentes explications ont été avancées mais aucune ne permet d'expliquer tous les résultats. Cependant l'ensemble des études s'accordent sur le fait que l'interface couche mince – substrat joue un rôle capital sur la T_g apparente. Une explication avancée est l'existence d'un confinement mécanique dans la couche mince qui modifie l'organisation du polymère à l'interface couche mince – substrat [122]. Cette structure confinée nécessite alors plus d'énergie thermique pour passer d'un état solide à un état liquide. Une seconde explication avancée dans la littérature est le type de liaison chimique mis en jeu à l'interface couche mince – substrat [127][126]. Wallace et al. [129] proposent comme explication à leurs mesures que l'adhésion à l'interface substrat de Si - couche de PS est forte. Sur une distance de 40 nm environ après l'interface, distance corrélée à la longueur des chaines du polymère, l'adhésion au substrat de silicium est très forte et aurait un effet similaire à celui de réticulation observé sur les échantillons massifs de polymères. Ces liaisons empêchent les chaines d'atteindre l'entropie nécessaire pour parvenir à l'état liquide [129][202]. Ceci expliquerait pourquoi, pour les épaisseurs de couches minces inférieures à 40 nm, aucune T_g n'est détectée. Puis avec

l'augmentation de *t*, cet effet d'adhésion forte diminue et la température de transition vitreuse tend vers celle du polymère massif. À l'inverse, l'adhésion entre une couche mince de PS sur du SiO₂ [91] est faible limitant le rôle du substrat. La température de changement de phase est donc quasiment uniquement corrélée à l'épaisseur de la couche mince de PS : plus l'épaisseur diminue, plus la T_g diminue. Pour les cas d'une diminution de T_g avec une diminution de *e*, une loi a été proposée par Keddie *et al.* [127] :

$$T_g(e) = T_g^{\infty} \left[1 - \left(\frac{A}{t}\right)^{\delta}\right] \tag{4.16}$$

où T_g^{∞} correspond à la température de transition vitreuse du polymère massif, A à la profondeur de couche considérée en adhésion avec le substrat et la puissance δ à la force de l'interaction couche mincesurface. Ce modèle a été comparé aux valeurs expérimentales que nous avons déterminées pour les couches de PS sur du quartz (Figure 4.22 (a)). Le meilleur ajustement est trouvé pour $T_g^{\infty} = 106 \pm 1$ °C, $A = 0,69 \pm 0,16$ nm et $\delta = 1,31 \pm 0,25$. Les valeurs de A et δ sont du même ordre de grandeur que celles évaluées par [127] ($A = 3,2 \pm 0,6$ nm et $\delta = 0,68 \pm 0,25$). Les écarts observés entre nos valeurs et celles de [127] sont attribués aux caractéristiques des matériaux utilisés et peuvent varier d'une expérience à une autre [203].

Technique de mesure	ique de Échantillon sure (Couche/substrat) Préparation Histoire		Résultats	Référence	
Éllipsométrie (mesure de la dilatation de la surface)	PS / Si	Traitement de la surface de Si à l'acide fluorhydrique pour empêcher l'oxyde natif	Recuit dans le vide à 433 K pendant 48h puis refroidissement de 0,25 K.min ⁻¹ .	$t \downarrow \rightarrow T_g \downarrow$ Pour $t <$ 100 nm	Keddie <i>et al.</i> [127]
Éllipsométrie (mesure de la dilatation de la surface)	PMMA / oxyde natif (1,4 nm)+Si		Recuit dans le vide à 435 K pendant 48h puis refroidissement de 0,5 K.min ⁻¹	$t\downarrow \Rightarrow T_g\uparrow$	Keddie <i>et al</i> .
Éllipsométrie (mesure de la dilatation de la surface)	PMMA / couche Au (150 nm) / Si		Recuit dans le vide à 435 K pendant 48h puis refroidissement de 0,5 K.min ⁻¹ .	$t \downarrow \rightarrow T_g \downarrow$ Pour $t <$ 100 nm	[126]
Éllipsométrie (mesure de la dilatation de la surface)	PMMA / oxyde natif (1,9 nm)+Si		Recuit à 170 °C pendant 24h.	$t \downarrow \rightarrow T_g \downarrow$ Pour $t <$ 100 nm	Kahle <i>et al.</i> [204]
Réflectivité des rayons X	PS / Si (à terminaison d'hydrogène)	 Traitement de la surface de Si à l'acide fluorhydrique pour empêcher l'oxyde natif (2) Si immergé dans une solution concentrée de fluorure d'ammonium 	Recuit à une pression de 6,7 10 ⁻³ Pa à 135 °C pendant 48h puis refroidissement de 0,5 K.min ⁻¹ .	$t \downarrow \rightarrow T_g \uparrow$ Pour $t < 40$ nm	Wallace <i>et al.</i> [129]
Spectrométrie de masse des ions	PS + deutérium / oxyde natif 1-1,5 nm)+ Si		Recuit dans le vide à 153 °C pendant 1h.	$t\downarrow \not \rightarrow T_g\uparrow$	Zheng <i>et al.</i> [205]

secondaires (SIMS)					
Microscopie à sonde locale (SPM) (mesure du module de cisaillement)	PS / Si	Traitement de la surface de Si à l'acide fluorhydrique pour empêcher l'oxyde natif	Recuit dans le vide à 170 °C pendant 4h.	$t\downarrow \rightarrow T_g\uparrow$	Buenviaje <i>et al.</i> [122]
SThM (Wollaston)	PS / oxyde natif (1 nm)+ Si	Surface Si nettoyée avec une solution « piranha »		$t\downarrow \rightarrow T_g\downarrow$	Gorbunov <i>et al.</i> [128]
	PMMA / oxyde natif+Si (=substrat polaire)	 (1) Surface Si nettoyée à l'acide sulfurique et au peroxyde d'hydrogène 		$t \downarrow \rightarrow T_g \uparrow$ Pour $t < 40$ nm	Fryer <i>et al.</i> [91]
	PMMA / (oxyde natif+Si) avec HDMS (=substrat non polaire)	 (1) Surface Si nettoyée à l'acide sulfurique et au peroxyde d'hydrogène (2) Surface Si placée sous une atmosphère d'HMDS dans un four sous vide (147 °C pendant 5min) 	Recuit sous vide à 150 °C pendant 12h puis refroidissement de 1 K.min ⁻¹ .	$t \downarrow \rightarrow T_g \downarrow$ Pour $t < 40$ nm	
(Wollaston)	PS / oxyde natif+Si (=substrat polaire)	 (1) Surface Si nettoyée à l'acide sulfurique et au peroxyde d'hydrogène 		$t \downarrow \rightarrow T_g \downarrow$ Pour $t <$ 100 nm	
	PS / (oxyde natif+Si) avec HDMS (=substrat non polaire)	 (1) Surface Si nettoyée à l'acide sulfurique et au peroxyde d'hydrogène (2) Surface Si placée sous une atmosphère d'HMDS dans un four sous vide (147 °C pendant 5min) 		$t \downarrow \rightarrow T_g \downarrow$ Pour $t <$ 100 nm	

Tableau 4.5 : Mesure de couche mince de polymère sur substrat par différentes techniques de la littérature et quelques paramètres relatifs aux expériences.

4.4 Conclusions

Les deux études de ce chapitre présentent les mesures SThM réalisées sur des couches minces. Ces résultats permettent de caractériser la technique SThM sur des matériaux structurés en terme de mesure de conductivité thermique effective et de température de changement de phase.

L'étude sous air ambiant de l'échantillon constitué de couches minces isolantes en SiO₂ sur un substrat conducteur en Si démontre la différence de sensibilité des pointes étudiées (Wollaston, KNT et Si dopé). Les mesures expérimentales de la conductance thermique, correspondant au transfert thermique entre la pointe et l'échantillon dans l'air ambiant, montrent que les pointes Wollaston et KNT sont sensibles à l'ensemble des épaisseurs de SiO_2 testées, traduisant une sensibilité en profondeur supérieure à 1000 nm. Sous vide primaire, les mesures avec la pointe KNT montrent une sensibilité en profondeur diminuée à environ 300 nm. Les mesures de la conductance thermique pour la pointe Si dopé (sous air ambiant et sous vide primaire) varient de manière non monotone avec l'augmentation des épaisseurs mais montrent une valeur constante pour les épaisseurs supérieures à 300 nm reflétant une sensibilité en profondeur limitée à environ 300 nm sous air ambiant. Bien que la variation du signal thermique pour les épaisseurs intermédiaires de SiO_2 soit mal comprise, il est possible qu'elle soit corrélée à la sensibilité de la pointe. La pointe Si dopé apparait principalement sensible à la surface de l'échantillon (état de surface, rugosité, résistance de contact, ...) et moins au volume en profondeur, contrairement aux deux autres pointes (Wollaston et KNT). L'étude expérimentale de cet échantillon couplé à un modèle analytique permet de démontrer la variation du rayon thermique effectif en fonction de la conductivité thermique effective. Plus la conductivité thermique effective augmente, plus le rayon thermique diminue. On a estimé que le rayon thermique dans l'air ambiant varie de 200 nm à 1000 nm environ pour la pointe Wollaston utilisée, de 250 nm à 2000 nm environ pour la pointe KNT et de 300 nm à 5000 nm pour la pointe Si dopé. La comparaison avec le modèle permet également d'estimer une résistance de contact entre la pointe et l'échantillon ($R_{contact}$). Pour la pointe KNT, $R_{contact} = (46, 6 \pm 1, 6)$ 10^5 K.W⁻¹ et pour la pointe Si dopé, $R_{contact} = (1, 5 \pm 0, 5) 10^5$ K.W⁻¹. Pour la pointe Wollaston, la résistance de contact est faible et estimée inférieure à 0,1 10⁵ K.W⁻¹.

Cet échantillon permet également de faire une comparaison avec le phénomène naturel d'oxyde natif sur certaines surfaces métalliques ou de semiconducteurs qui impacte les mesures SThM. La variation de la conductivité thermique effective engendrée par une épaisseur d'oxyde natif de quelques nanomètres est systématiquement détectée par toutes les pointes, pour les matériaux très conducteurs. Par contre, il est difficile de donner une conductivité thermique équivalente au massif car les courbes d'étalonnage sont imprécises.

Le protocole adopté pour la mesure de température de changement de phase et de conductance thermique sur des polymères avec une pointe SThM Si dopé permet d'obtenir des mesures fiables et répétables. Cependant, il est nécessaire que la surface du polymère soit peu rugueuse. On a mis en évidence qu'une surface rugueuse entraîne une dispersion des mesures SThM, aussi la répétabilité des mesures n'est assurée que sur une surface peu rugueuse. Ce protocole appliqué à neuf polymères massifs, amorphes ou semi-cristallins, permet de détecter et d'évaluer directement les températures de changement de phase (température de transition vitreuse T_g , température de fusion T_m et température de fluidification T_s) comprises dans la gamme [50-250 °C] avec une précision de 5 K. La comparaison des températures de changement de phase déterminées par SThM à celles déterminées par DSC montre que la variation est linéaire mais qu'un écart moyen de 18 K environ existe. Cet écart s'explique par la différence de température entre l'apex de la pointe et la température mesurée et par la résistance de contact qui induit un écart entre la température à l'extrémité de la pointe et celle à la surface du polymère. La courbe d'étalonnage $T_{SThM} = f(T_{DSC})$ déterminée à partir des mesures réalisées sur ces échantillons d'étalonnage permet de déterminer la température de changement de phase inconnue d'un matériau. On a comparé les courbes d'étalonnage $T_{SThM} = f(T_{DSC})$ obtenues si on prend en compte les 9 polymères, ou bien seulement les 4 semi-cristallins ou alors uniquement les 5 amorphes. L'incertitude sur T_{DSC} via ces différentes droites d'étalonnage peut atteindre 15 K.

L'évaluation de la conductance thermique *G* du système pointe-échantillon en fonction de la température SThM montre une augmentation de *G* lorsque les températures de fusion T_m , de fluidification T_s et dans certain cas de transition vitreuse T_g sont atteintes. Cette augmentation est représentative d'une variation de l'aire de contact entre la pointe et le polymère. À T_m , T_s et dans certains cas à T_g , le polymère devient liquide ou visqueux et la pointe s'enfonce significativement dans la matière, entrainant une augmentation du transfert thermique entre la pointe et l'échantillon. L'augmentation n'est pas systématiquement observée à T_g car, pour certains polymères amorphes, le passage de l'état solide à l'état caoutchouteux n'entraine pas un enfoncement significatif de la pointe dans la matière. Le suivi de l'évolution de la conductance thermique permet donc de déterminer les T_m et T_s mais pas toujours les T_g (contrairement aux mesures thermomécaniques de déflexion de la pointe). Les conductances thermiques évaluées avant les températures de changement de phase sont comparées aux conductivités thermiques connues des matériaux. On observe, comme attendu, une légère augmentation de la conductance thermique avec l'augmentation de la conductivité thermique. Mais la gamme de conductivité thermique considérée étant limitée [0,1-0,3 W.m⁻¹.K⁻¹], la variation de la conductance thermique est elle aussi limitée (inférieure à 15 %).

L'application du protocole pour les couches minces de polystyrène (PS) sur substrat permet de déterminer la température de transition vitreuse de la couche en fonction du substrat et de l'épaisseur de la couche mince. Sur un substrat conducteur thermique comme le silicium, il existe une épaisseur de couche mince t = 30 nm en dessous de laquelle aucune T_g n'est déterminée dans la gamme de température testée [50 °C – 200 °C]. Puis une fois cette épaisseur dépassée, plus l'épaisseur augmente, plus la T_g diminue pour tendre vers celle du polymère massif. À l'inverse sur un substrat très peu conducteur thermique comme le quartz, quelle que soit l'épaisseur de la couche mince, T_g est détectée et diminue avec l'épaisseur de la couche mince. Ces différences notables de comportement sont attribuées à l'adhésion plus ou moins efficace entre le substrat est le polymère. Dans le cas du substrat de silicium, l'adhésion est très forte notamment sur les premières dizaines de nanomètres qui correspondent aux chaînes du polymère directement en contact avec le silicium. Ces liaisons empêchent alors les chaines d'atteindre l'entropie nécessaire pour parvenir à l'état liquide [129][202]. Puis sur des épaisseurs de couches supérieures l'effet s'amoindrit, entrainant une diminution de T_g avec l'augmentation de l'épaisseur qui tend au final vers celle du matériau massif. Pour les échantillons avec un substrat de quartz, l'adhésion est faible entre le substrat et la couche mince limitant ainsi l'influence du substrat. Seule l'épaisseur de la couche mince influe sur T_g et plus l'épaisseur diminue, plus T_g diminue.

Les conductances thermiques évaluées sur les couches minces sont en accord avec ce qui est attendu. Pour les couches minces sur un substrat de silicium, plus l'épaisseur diminue, plus la conductance thermique augmente. Le silicium étant de plus en plus ressenti par la pointe SThM, la conductance thermique augmente. Sur les substrats de quartz, il n'existe quasiment pas de contraste thermique entre le polymère et le quartz, les conductances thermiques sont alors très similaires quelle que soit l'épaisseur de la couche mince.

Conclusion générale et perspectives

L'état de l'art de la microscopie thermique à sonde locale met en évidence la diversité des méthodes et approches des mesures SThM. Ceci est à la fois dû à la diversité des sondes SThM utilisées, des échantillons étudiés et des environnements considérés, mais également aux différentes méthodologies et métrologies mises en place ou non par les utilisateurs. En outre, le transfert thermique au sein du système pointe-échantillon se fait par de multiples mécanismes qu'il est nécessaire de correctement caractériser afin d'interpréter convenablement et obtenir des mesures quantitatives. On constate que les différentes grandeurs sont difficilement comparables d'un système à l'autre car elles sont spécifiques à une méthodologie, une situation expérimentale et une analyse bien particulière à l'utilisateur. L'objectif de cette thèse a été de proposer une méthodologie expérimentale affinée et identique pour trois types de pointe (Wollaston, KNT et Si dopé), dans le but d'obtenir des grandeurs quantitatives comparables permettant d'évaluer les spécificités, les paramètres d'influence sur la mesure SThM et les transferts de chaleur aux échelles sub-micrométriques pour chacun de ces types de pointe.

Les trois pointes SThM thermorésistives de l'étude ont été caractérisées en termes de dimensions géométriques et de propriétés électriques, thermiques et mécaniques lorsqu'elles sont sans interaction avec un échantillon. Ces sondes SThM différent notamment par leurs dimensions, leurs géométries et leurs matériaux. Par effet Joule, la micropointe Wollaston permet un échauffement de plusieurs centaines de kelvins. La nanopointe KNT peut atteindre un échauffement de l'extrémité de la pointe limité à 130 °C environ. La réalisation industrielle et par lot de ce type de pointe assure une bonne reproductibilité des dimensions et des caractéristiques électriques et thermiques d'une pointe à une autre. Par contre, on a observé une évolution des caractéristiques électriques d'une même pointe dans le temps due notamment à des cycles d'échauffement ou bien à cause d'une modification de la zone de contact à l'extrémité de la pointe. La seconde nanopointe permet un échauffement supérieur à 1000 K. L'échauffement induit par effet Joule est localisé majoritairement à l'extrémité de la sonde mais on ne peut pas négliger l'échauffement dans les bras du levier. La réalisation industrielle et par lot assure une reproductibilité des dimensions globales des pointes, mais il a été observé que les concentrations de dopages de l'élément résistif varient d'une pointe à une autre. Grâce à plusieurs étalonnages (électriques et en température), on a pu déterminer la conductance thermique de l'élément résistif de chaque pointe. Pour la pointe Wollaston, la conductance thermique est évaluée à quelques dizaines de μ W.K⁻¹ avec une incertitude autour de 30 %. Pour la pointe KNT, la conductance thermique du film de palladium est de 1 - 2 μ W.K⁻¹ avec une incertitude de 30 %. Enfin, pour la pointe Si dopé, la conductance thermique est dans la gamme $[20 - 120] \mu W.K^{-1}$ avec une incertitude de 15 %.

Un protocole expérimental permettant d'évaluer la conductance thermique correspondant au transfert thermique entre la pointe SThM et l'échantillon étudié a été développé. Ce protocole a pour objectif d'obtenir des mesures fiables, répétables et comparables d'une pointe SThM à une autre. Il s'appuie sur une vérification systématique des signaux de référence (hors contact et en contact sur un ou plusieurs échantillons de référence) permettant notamment de s'affranchir de la dérive thermique, ou bien permettant la détection d'une éventuelle contamination de la pointe. Ce protocole expérimental est ensuite appliqué pour réaliser une courbe d'étalonnage en conductivité thermique pour chaque pointe, dans l'air ambiant et dans le vide primaire. Les courbes d'étalonnage en conductivité thermique de l'échantillon si celle-ci est inférieure à quelques W.m⁻¹.K⁻¹. Pour les matériaux de conductivité thermique élevée, le signal mesuré est dominé par les paramètres du contact pointe-échantillon (résistance thermique d'interface, résistance balistique ...). Lorsque les mesures sont réalisées sous air ambiant, la majorité du transfert thermique se fait par conduction par l'air. Le transfert thermique par le contact solide-solide et le ménisque d'eau représente entre 2 % et 15 % pour la pointe Wollaston, entre 6 % et 11 % pour la pointe KNT et entre 0,1 % et 0,2 % pour la pointe Si dopé. La conductance thermique

correspondant au transfert thermique global entre la pointe et l'échantillon, par l'air et le contact, varie selon la conductivité thermique de l'échantillon de 5 μ W.K⁻¹ à 7,5 μ W.K⁻¹ pour la micropointe Wollaston et de 100 à 250 nW.K⁻¹ pour les deux nanopointes. Le rayon thermique associé à ce transfert global est respectivement de l'ordre de 3 μ m, 700 nm et 500 nm pour les pointes Wollaston, KNT et Si dopé. La conductance thermique liée au transfert thermique par le contact (solide-solide et ménisque d'eau) est de l'ordre de 50 - 100 nW.K⁻¹ pour la pointe Wollaston, de 10 - 20 nW.K⁻¹ pour la pointe KNT et de 0,1 – 0,6 nW.K⁻¹ pour la pointe Si dopé selon le matériaux et la force de contact entre la pointe et le matériau. Le rayon thermique associé au contact entre la pointe SThM et une surface plane (contact solide-solide et ménisque d'eau) peut atteindre 20 nm pour la pointe Wollaston, 2-3 nm pour la pointe KNT et autour de 1 nm pour la pointe Si dopé. Cependant, bien que ces dimensions soient faibles, le transfert thermique par le contact semble présenter à la fois un caractère conductif diffusif et balistique.

L'étude de l'influence de la rugosité de surface sur la mesure SThM montre que le transfert thermique entre la pointe et l'échantillon peut être fortement diminué au contact en raison de l'augmentation de la résistance thermique de contact pointe-échantillon. Pour une rugosité de surface de valeur RMS inférieure à 10 nm, la baisse de la conductance thermique au contact par rapport à une surface plane peut atteindre 90 % pour la pointe Wollaston et environ 50 % pour les nanopointes. Dans le cas d'une surface structurée et définie par lithographie, la diminution du transfert thermique est corrélée au rapport entre la taille des structures par rapport aux dimensions de l'extrémité de la pointe. Lorsque les dimensions des structures deviennent faibles devant celles de la pointe, le signal thermique est similaire à celui d'une surface plane.

Les courbes d'étalonnage en conductivité thermique obtenues sont mises à profit pour l'étude de matériaux (nano)structurés. Le premier échantillon est composé de couches minces de SiO₂ d'épaisseur variable (de quelques nm à 1000 nm) sur un substrat de Si. La correspondance avec les courbes d'étalonnage, réalisées sous air ambiant, permet d'évaluer la conductivité thermique effective sur chaque épaisseur de film. Pour les pointes Wollaston et KNT, l'ensemble des épaisseurs sont différenciées sous air ambiant et les conductivités thermiques effectives varient de 1,5 W.m⁻¹.K⁻¹ à 50 W.m⁻¹.K⁻¹ avec la diminution de l'épaisseur de SiO₂. Pour la pointe Si dopé, les épaisseurs supérieures à 300 nm ne sont plus différenciées et les conductivités thermiques effectives varient de 5 à 17 W.m⁻¹.K⁻¹ environ. De plus la variation de la conductivité thermique effective n'est pas monotone avec l'augmentation de l'épaisseur de SiO₂. Ces résultats montrent une sensibilité différente de la pointe en Si dopé par rapport aux deux autres. Les pointes Wollaston et KNT apparaissent plus sensibles au volume sondé dans l'échantillon que la pointe Si dopé qui est plus sensible à la surface de l'échantillon. La comparaison des mesures expérimentales à celles d'un modèle analytique permet de mettre en avant la variation du rayon thermique selon la conductivité thermique effective du matériau : plus la conductivité thermique est faible, plus le rayon thermique est grand. D'après nos résultats, sous air ambiant, il peut varier de quelques centaines de nanomètres à environ 1000 nm. À partir du modèle analytique, il est également possible d'évaluer la résistance de contact entre la pointe et l'échantillon dans l'air ambiant, elle est estimée inférieure à 0,1 10^5 K.W⁻¹ pour la pointe Wollaston, à (46,6 ± 1,6) 10^5 K.W⁻¹ pour la pointe KNT et à $(1,5 \pm 0,5)$ 10⁵ K.W⁻¹ pour la pointe Si dopé.

Des températures de changement de phase de surface de polymères ont été mesurées avec la pointe Si dopé. La méthode est étalonnée à l'aide de neuf polymères massifs dont les températures de changement de phase sont comprises entre 50 °C et 200 °C. On a mis en évidence qu'une surface rugueuse entraîne une dispersion des mesures des températures de changement de phase SThM et que la répétabilité des mesures n'est assurée que sur une surface peu rugueuse. La comparaison des températures de changement de phase déterminées par SThM à celles déterminées par DSC montre que la variation est bien linéaire mais qu'il existe un écart moyen de 18 K. Cet écart s'explique par la différence de température entre l'apex de la pointe et la température mesurée et par la résistance de contact qui induit un écart entre la température à l'extrémité de la pointe et celle à la surface du polymère. L'application

du protocole de mesure de température de changement de phase sur des couches minces de polystyrène (PS) sur substrat permet de déterminer la température de changement de phase apparente en fonction du substrat et de l'épaisseur du film. Sur un substrat conducteur thermique comme le silicium, il existe une épaisseur de film mince t = 30 nm en dessous de laquelle aucune température de transition vitreuse n'est déterminée. Puis une fois cette épaisseur dépassée, plus l'épaisseur augmente plus la température de transition vitreuse diminue pour tendre vers celle du polymère massif. À l'inverse, sur un substrat très peu conducteur thermique comme le quartz, quelle que soit l'épaisseur du film, une température de transition vitreuse est détectée et cette dernière diminue avec la diminution de l'épaisseur du film. Ces différences notables de comportement sont attribuées à l'adhésion plus ou moins efficace entre le substrat et le polymère. Dans le cas du substrat de silicium, l'adhésion est très forte notamment sur les premières dizaines de nanomètres qui correspondent aux chaînes du polymère qui sont directement en contact avec le silicium. Ces liaisons empêchent alors les chaines d'atteindre l'entropie nécessaire pour parvenir à l'état liquide. Puis sur des épaisseurs de films supérieures l'effet s'amoindrit entrainant une diminution de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de l'épaisseur qui tend au final vers celle du matériau massif. Pour les échantillons avec un substrat de quartz, l'adhésion est faible entre le substrat et le film limitant ainsi l'influence du substrat. Seule l'épaisseur du film influe sur la température de transition vitreuse et plus l'épaisseur diminue, plus la température de transition vitreuse diminue.

Les différents résultats obtenus dans cette thèse montrent la diversité des mesures qu'il est possible de réaliser par SThM, que ce soit pour l'étude de la conductivité thermique ou de la température de changement de phase sur des matériaux massifs ou (nano)structurés dans des environnements variés (air ambiant, vide primaire). Avant d'étudier un échantillon inconnu, il est nécessaire d'étalonner la pointe utilisée et la méthode de mesure sur des échantillons de référence afin d'évaluer des grandeurs quantitatives fiables. Le développement d'échantillons d'étalonnage est un axe majeur pour la mesure SThM car il en existe peu qui soient dédiés à la mesure SThM. Des kits d'échantillons passifs spécifiques à la mesure de conductivité thermique ou de température de changement de phase sont nécessaires pour établir des courbes d'étalonnage, et notamment proposés par le projet QUANTIHEAT. Il faut que ces échantillons de référence soient au préalable caractérisés, en conductivité thermique ou en température de changement de phase, et préparés pour avoir une rugosité de surface la plus faible possible. Il est également possible d'imaginer qu'un échantillon structuré puisse être utilisé comme échantillon de référence. Par exemple, les couches minces de différentes épaisseurs sur un substrat ont une conductivité thermique effective qui varie de quelques W.m⁻¹.K⁻¹ jusqu'à quasiment 100 W.m⁻¹.K⁻¹. L'avantage d'un tel échantillon est d'avoir un contact pointe-échantillon qui reste identique quelle que soit la conductivité thermique effective locale de l'échantillon (si on admet que l'extrémité de la pointe ne change pas lors des mesures). La caractérisation de la conductivité thermique effective au préalable de cet échantillon par une autre méthode ou par un modèle permet d'établir une courbe d'étalonnage à partir de cet échantillon de référence.

Des améliorations sont également à apporter pour l'étalonnage en température des pointes SThM afin d'être plus précis sur l'évaluation des températures ou des conductances thermiques de l'élément résistif. Il existe actuellement différentes méthodes pour étalonner en température la sonde SThM, mais toutes présentent des inconvénients. Soit l'échauffement est homogène et n'est donc pas exactement similaire à celui engendré par un échauffement par effet Joule, soit l'extrémité de la sonde est chauffée par contact avec un échantillon actif chaud mais la différence de température entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe est difficilement connue. Un élément d'aide peut être la modélisation numérique de la pointe, mais pour cela la connaissance précise des géométrie et dimension des pointes sont nécessaires. La modélisation de la pointe et de son environnement n'est pas évidente du fait des différents effets inhérents au système : résistance de contact, effet balistique, rugosité, ménisque d'eau. Les comparaisons des valeurs expérimentales et numériques sont donc nécessaires pour mieux comprendre le système et les transferts thermiques en son sein.

Une autre voie d'étude concerne la réalisation de nouvelles sondes de microscopie SThM. Plusieurs axes peuvent être optimisés. Par exemple, actuellement de nouveaux matériaux sont proposés comme éléments résistifs (couche mince de nitrure de niobium) pour leur sensibilité à la température, qui est augmentée d'un facteur 3 environ à température ambiante. Une réflexion peut également être menée sur l'optimisation du design des pointes pour limiter les pertes thermiques dans le levier. Enfin une intégration des composants électroniques, permettant les mesures électrothermiques au plus proche de la pointe, est favorable pour limiter les pertes thermiques et les erreurs de mesure électronique. Une autre voie d'extension pour la mesure SThM est de la coupler à d'autres techniques de microscopie existantes afin de réaliser simultanément plusieurs mesures. On a présenté succinctement un module SThM intégré dans un microscope électronique à balayage, permettant l'imagerie MEB du contact pointe-échantillon en plus des mesures topographiques et thermiques. On peut également supposer que les années à venir permettront le développement d'un système permettant à la fois des mesures topographiques, thermiques, mécaniques, optiques et électriques, mélant ainsi les différentes mesures individuelles qu'il est déjà possible d'acquérir par microscopie à sonde locale.

Concernant les mesures SThM et notamment les transferts thermiques existants entre la pointe et l'échantillon, des éléments de compréhension restent à apporter. On a pu voir que la distinction du transfert thermique au contact entre le contact solide-solide et le ménisque d'eau n'est pas évidente. Une étude systématique selon la température de pointe (permettant d'éliminer le ménisque) aurait été utile pour compléter l'étude. De plus, de nombreuses incertitudes subsistent sur la forme du ménisque d'eau entre une pointe SThM et une surface rugueuse. Des éléments de réponse restent à apporter pour améliorer la compréhension du transfert thermique par le ménisque et les paramètres l'influençant. Le transfert thermique par rayonnement en champ proche est également un sujet actuel, pour lequel la technique SThM est d'un intérêt certain, permettant d'atteindre des températures élevées ultralocales.

Il a également été démontré, pour l'ensemble des trois pointes étudiées, que la sensibilité à la conductivité thermique est limitée aux matériaux de faible conductivité thermique (sous air ambiant et sous vide primaire) lors d'utilisation des pointes en régime de chauffage continu par effet Joule. Sur les matériaux à conductivité thermique élevée, la mesure SThM devient essentiellement représentative de la résistance de contact et des effets balistiques existant au sein du système pointe-échantillon. La technique SThM peut alors être appliquée à l'étude de la physique des transferts thermiques aux nanoéchelles et permettre l'évaluation des résistances thermiques de contact. De plus, pour certaines pointes, le transfert thermique est très faible au contact pointe-échantillon, s'approchant du quantum de conductance thermique (G_0). L'évaluation expérimentale d'une telle grandeur ouvre des possibilités pour l'investigation des phénomènes physiques dans le régime quantique.

Bibliographie

- [1] B. Cretin and P. Vairac, "Hybrid Techniquesand Multipurpose Microscopes," in *Microscale and Nanoscale Heat Transfer*, vol. 307, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 287–307.
- [2] S. Dilhaire, D. Fournier, and G. Tessier, "Optical Techniques for Local Measurement," in *Microscale and Nanoscale Heat Transfer*, vol. 107, no. 2007, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 239–286.
- [3] D. G. Cahill, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 2, pp. 802–808, 1990.
- [4] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy*, vol. 135, no. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [5] M. A. Poggi, E. D. Gadsby, L. A. Bottomley, W. P. King, E. Oroudjev, and H. Hansma, "Scanning probe microscopy," *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 12, pp. 3429–3444, 2004.
- [6] R. J. Pylkki, P. J. Moyer, and P. E. West, "Scanning near-field optical microscopy and scanning thermal microscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 6 S, pp. 3785–3790, 1994.
- [7] S. Gomès, A. Assy, and P. O. Chapuis, "Scanning thermal microscopy: A review," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 3, pp. 477–494, 2015.
- [8] G. Wielgoszewski and T. Gotszalk, "Chapter Four Scanning Thermal Microscopy (SThM): How to Map Temperature and Thermal Properties at the Nanoscale," in *Advances in Imaging and Electron Physics*, 1st ed., Elsevier Inc., 2015, pp. 177–221.
- [9] W. P. King, B. Bhatia, J. R. Felts, H. J. Kim, and B. Kwon, "Heated Atomic Force Microscope Cantilevers and Their Applications," *Annu. Rev. Heat Transf.*, vol. XVI, pp. 287–326, 2013.
- [10] B. Gotsmann, M. A. Lantz, A. Knoll, and U. Dürig, "Nanoscale Thermal and Mechanical Interactions Studies using Heatable Probes," in *Nanotechnology*, vol. 6, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [11] Y. Zhang, W. Zhu, F. Hui, M. Lanza, T. Borca- Tasciuc, and M. Muñoz Rojo, "A Review on Principles and Applications of Scanning Thermal Microscopy (SThM)," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 1900892, p. 1900892, Sep. 2019.
- [12] W. Jeong, S. Hur, E. Meyhofer, and P. Reddy, "Scanning Probe Microscopy for Thermal Transport Measurements," *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.*, vol. 19, no. 4, pp. 279– 302, 2015.
- [13] H. K. Wickramasinghe, "Extension of STM," in *Scanning Tunneling Microscopy*, Elsevier, 1993, pp. 77–94.
- [14] J. Zhou, C. Yu, Q. Hao, D. Kim, and L. Shi, "Nanoscale Quantitative Thermal Imaging of Electronic Devices," in *ASME.IMECE2002 Heat Transfer, Volume* 7, 2002, pp. 23–29.
- [15] A. Majumdar, "Scanning thermal microscopy," Annu. Rev. Mater. Sci., vol. 29, no. 1, pp. 505–585, Aug. 1999.
- [16] M. Nonnenmacher and H. K. Wickramasinghe, "Scanning probe microscopy of thermal conductivity and subsurface properties," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 168–170, 1992.
- [17] P. C. Fletcher, B. Lee, and W. P. King, "Thermoelectric voltage at a nanometer-scale heated tip point contact," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 3, 2012.
- [18] S. Sadat, A. Tan, Y. J. Chua, and P. Reddy, "Nanoscale Thermometry Using Point Contact

Thermocouples," Nano Lett., vol. 10, no. 7, pp. 2613–2617, Jul. 2010.

- [19] K. Kim, W. Jeong, W. Lee, and P. Reddy, "Ultra-High Vacuum Scanning Thermal Microscopy for Nanometer Resolution Quantitative Thermometry," ACS Nano, vol. 6, no. 5, pp. 4248–4257, May 2012.
- [20] A. Bontempi, T. P. Nguyen, R. Salut, L. Thiery, D. Teyssieux, and P. Vairac, "Scanning thermal microscopy based on a quartz tuning fork and a micro-thermocouple in active mode (2ω method)," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 6, p. 063702, Jun. 2016.
- [21] A. Majumdar, J. P. Carrejo, and J. Lai, "Thermal imaging using the atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 2501–2503, May 1993.
- [22] A. Majumdar, J. Lai, M. Chandrachood, O. Nakabeppu, Y. Wu, and Z. Shi, "Thermal imaging by atomic force microscopy using thermocouple cantilever probes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, no. 6, pp. 3584–3592, 1995.
- [23] G. Mills *et al.*, "Scanning thermal microscopy using batch fabricated thermocouple probes," vol. 2900, pp. 1–4, 1998.
- [24] K. Luo, Z. Shi, J. Varesi, and A. Majumdar, "Sensor nanofabrication, performance, and conduction mechanisms in scanning thermal microscopy," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., vol. 15, no. 2, p. 349, Mar. 1997.
- [25] K. Kim *et al.*, "Radiative heat transfer in the extreme near field," *Nature*, vol. 528, no. 7582, pp. 387–391, 2015.
- [26] J. Varesi and A. Majumdar, "Scanning Joule expansion microscopy at nanometer scales," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 1, pp. 37–39, Jan. 1998.
- [27] A. Majumdar and J. Varesi, "Nanoscale Temperature Distributions Measured by Scanning Joule Expansion Microscopy," *J. Heat Transfer*, vol. 120, no. 2, p. 297, 1998.
- [28] M. Cannaerts, D. Buntinx, A. Volodin, and C. Van Haesendonck, "Calibration of a scanning Joule expansion microscope (SJEM)," *Appl. Phys. A*, vol. 72, no. S1, pp. S67–S70, Mar. 2001.
- [29] S. Grauby *et al.*, "Joule expansion imaging techniques on microlectronic devices," *Microelectronics J.*, vol. 40, no. 9, pp. 1367–1372, 2009.
- [30] X. Xie *et al.*, "Quantitative Thermal Imaging of Single-Walled Carbon Nanotube Devices by Scanning Joule Expansion Microscopy," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 10267–10275, Nov. 2012.
- [31] D. Ramos, J. Mertens, M. Calleja, and J. Tamayo, "Study of the origin of bending induced by bimetallic effect on microcantilever," *Sensors*, vol. 7, no. 9, pp. 1757–1765, Sep. 2007.
- [32] O. Nakabeppu, M. Chandrachood, Y. Wu, J. Lai, and A. Majumdar, "Scanning thermal imaging microscopy using composite cantilever probes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 6, pp. 694–696, Feb. 1995.
- [33] J. K. Gimzewski, C. Gerber, E. Meyer, and R. R. Schlittler, "Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 217, no. 5–6, pp. 589–594, Jan. 1994.
- [34] R. Grover, B. McCarthy, D. Sarid, and I. Guven, "Mapping thermal conductivity using bimetallic atomic force microscopy probes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, p. 233501, Jun. 2006.
- [35] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, and B. Charlot, "Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 18, pp. 1–3, 2005.
- [36] L. Aigouy *et al.*, "AC thermal imaging of a microwire with a fluorescent nanocrystal: Influence of the near field on the thermal contrast," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, 2009.
- [37] E. Saïdi et al., "Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy,"

Nanotechnology, vol. 20, no. 11, 2009.

- [38] S. Lefèvre, J. B. Saulnier, C. Fuentes, and S. Volz, "Probe calibration of the scanning thermal microscope in the AC mode," *Superlattices Microstruct.*, vol. 35, no. 3–6, pp. 283–288, 2004.
- [39] J. Bodzenta, J. Juszczyk, and M. Chirtoc, "Quantitative scanning thermal microscopy based on determination of thermal probe dynamic resistance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 9, 2013.
- [40] J. Bodzenta, J. Juszczyk, A. Kaźmierczak-Bałata, P. Firek, A. Fleming, and M. Chirtoc, "Quantitative Thermal Microscopy Measurement with Thermal Probe Driven by dc+ac Current," *Int. J. Thermophys.*, vol. 37, no. 7, p. 73, 2016.
- [41] F. Menges, P. Mensch, H. Schmid, H. Riel, A. Stemmer, and B. Gotsmann, "Temperature mapping of operating nanoscale devices by scanning probe thermometry," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 10874, 2016.
- [42] A. Pic, "Numerical and experimental investigations of self-heating phenomena in 3D Hybrid Bonding imaging technologies," INSA de Lyon, 2019.
- [43] P. Tovee, M. Pumarol, D. Zeze, K. Kjoller, and O. Kolosov, "Nanoscale spatial resolution probes for scanning thermal microscopy of solid state materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 11, 2012.
- [44] S. Lefèvre, S. Volz, J. B. Saulnier, C. Fuentes, and N. Trannoy, "Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 4, pp. 2418–2423, 2003.
- [45] J. Lee *et al.*, "Thermal conduction from microcantilever heaters in partial vacuum," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 1, 2007.
- [46] X. J. Hu, A. Jain, and K. E. Goodson, "Investigation of the natural convection boundary condition in microfabricated structures," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 47, no. 7, pp. 820–824, Jul. 2008.
- [47] P.-O. Chapuis, "Contribution à l'étude des transferts thermiques à l'échelle nanométrique : interaction pointe-surface," Ecole Centrale Paris, 2007.
- [48] P.-O. Chapuis, E. Rousseau, A. Assy, S. Gomès, S. Lefèvre, and S. Volz, "Heat transfer between a hot AFM tip and a cold sample: impact of the air pressure," *MRS Proc.*, vol. 1543, pp. 159– 164, May 2013.
- [49] M. Massoud, "Experimental characterization of heat transfer in nanostructured silicon-based materials," INSA de Lyon, 2016.
- [50] E. Puyoô, "Caractérisation thermique de nanofils de silicium pour des applications à la thermoélectricité," Univ. Bordeaux 1, 2010.
- [51] K. J. Kim and W. P. King, "Thermal conduction between a heated microcantilever and a surrounding air environment," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 29, no. 8–9, pp. 1631–1641, 2009.
- [52] K. Park, J. Lee, Z. M. Zhang, and W. P. King, "Frequency-dependent electrical and thermal response of heated atomic force microscope cantilevers," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 16, no. 2, pp. 213–222, 2007.
- [53] A. Assy, S. Lefèvre, P. O. Chapuis, and S. Gomès, "Analysis of heat transfer in the water meniscus at the tip-sample contact in scanning thermal microscopy," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 47, no. 44, pp. 1–5, 2014.
- [54] S. Lefèvre, "Modélisation et élaboration des métrologies de microscopie thermique a sonde locale résistive," p. 216, 2004.
- [55] G. Wexler, "The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 89, no. 4, pp. 927–941, 1966.

- [56] D. Sarid, P. Khulbe, and R. Grover, "Effects of sample topography and thermal features in scanning thermal conductivity microscopy," *Solid State Commun.*, vol. 145, no. 7–8, pp. 389– 391, 2008.
- [57] K. M. Hoogeboom-Pot *et al.*, "A new regime of nanoscale thermal transport: Collective diffusion increases dissipation efficiency," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 16, pp. 4846–4851, Apr. 2015.
- [58] D. Polder and M. Van Hove, "Theory of radiative heat transfer between closely spaced bodies," *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 10, pp. 3303–3314, 1971.
- [59] C. Lucchesi, "Thèse," INSA de Lyon, 2020.
- [60] A. Narayanaswamy, S. Shen, and G. Chen, "Near-field radiative heat transfer between a sphere and a substrate," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 11, p. 115303, Sep. 2008.
- [61] B. Song, D. Thompson, A. Fiorino, Y. Ganjeh, P. Reddy, and E. Meyhofer, "Radiative heat conductances between dielectric and metallic parallel plates with nanoscale gaps," *Nat. Nanotechnol.*, no. March, pp. 1–19, 2016.
- [62] S. Shen, A. Narayanaswamy, and G. Chen, "Surface Phonon Polaritons Mediated Energy Transfer between Nanoscale Gaps," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 2909–2913, Aug. 2009.
- [63] L. Cui *et al.*, "Study of radiative heat transfer in Ångström- and nanometre-sized gaps," *Nat. Commun.*, vol. 8, 2017.
- [64] L. Shi and A. Majumdar, "Thermal Transport Mechanisms at Nanoscale Point Contacts," *J. Heat Transfer*, vol. 124, no. 2, pp. 329–337, Jul. 2002.
- [65] L. Shi, O. Kwon, A. C. Miner, and A. Majumdar, "Design and batch fabrication of probes for sub-100 nm scanning thermal microscopy," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 10, no. 3, pp. 370–378, 2001.
- [66] S. Gomès, A. Assy, and P.-O. Chapuis, "Scanning Thermal Microscopy," in *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applicationselected Applications*, 2016, pp. 273–314.
- [67] S. Lefèvre, S. Volz, and P. O. Chapuis, "Nanoscale heat transfer at contact between a hot tip and a substrate," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 1–2, pp. 251–258, 2006.
- [68] Y. Zhang, E. E. Castillo, R. J. Mehta, G. Ramanath, and T. Borca-Tasciuc, "A noncontact thermal microprobe for local thermal conductivity measurement," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 2, 2011.
- [69] K. Park, G. L. W. Cross, Z. M. Zhang, and W. P. King, "Experimental investigation on the heat transfer between a heated microcantilever and a substrate," *J. Heat Transfer*, vol. 130, no. 10, pp. 1–9, 2008.
- [70] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, M. S. Esayanur, A. Ata, R. K. Singh, and B. M. Moudgil, "Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 96, no. 1– 3, pp. 213–230, 2002.
- [71] A. Assy, "Development of two techniques for thermal characterization of materials: Scanning Thermal Microscopy (SThM) and 2ω method," INSA Lyon, 2015.
- [72] L. Sirghi, "Transport Mechanisms in Capillary Condensation of Water at a Single-Asperity Nanoscopic Contact," *Langmuir*, vol. 28, no. 5, pp. 2558–2566, Feb. 2012.
- [73] J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces Third Edition."
- [74] J. Crassous, E. Charlaix, and J.-L. Loubet, "Nanoscale Investigation of Wetting Dynamics with a Surface Force Apparatus," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 12, pp. 2425–2428, Mar. 1997.
- [75] A. Assy and S. Gomès, "Temperature-dependent capillary forces at nano-contacts for estimating

the heat conduction through a water meniscus," Nanotechnology, vol. 26, no. 35, pp. 0–7, 2015.

- [76] E. T. Swartz and R. O. Pohl, "Thermal boundary resistance," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, no. 3, pp. 605–668, Jul. 1989.
- [77] P. Tovee, M. Pumarol, D. Zeze, K. Kjoller, and O. Kolosov, "Nanoscale spatial resolution probes for scanning thermal microscopy of solid state materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 11, pp. 1– 24, 2012.
- [78] B. A. Nelson and W. P. King, "Measuring material softening with nanoscale spatial resolution using heated silicon probes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 2, pp. 1–8, 2007.
- [79] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, "Surface Energy and the Contact of Elastic Solids," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 324, no. 1558, pp. 301–313, 1971.
- [80] B. Derjaguin, V. Muller, and Y. Toporov, "Effect of contact deformation on the adhesion of elastic solids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 314–326, 1975.
- [81] B. N. J. Persson and M. Scaraggi, "Theory of adhesion: Role of surface roughness," J. Chem. *Phys.*, vol. 141, no. 12, 2014.
- [82] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 59, no. 1–6, pp. 1–152, 2005.
- [83] Y. J. Yu *et al.*, "High-resolution spatial mapping of the temperature distribution of a Joule self-heated graphene nanoribbon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, 2011.
- [84] M. Massoud, B. Canut, P. Newby, L. Frechette, P. O. Chapuis, and J. M. Bluet, "Swift heavy ion irradiation reduces porous silicon thermal conductivity," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 341, pp. 27–31, 2014.
- [85] A. M. Massoud, J. M. Bluet, V. Lacatena, M. Haras, J. F. Robillard, and P. O. Chapuis, "Nativeoxide limited cross-plane thermal transport in suspended silicon membranes revealed by scanning thermal microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 6, pp. 1–5, 2017.
- [86] S. Callard, G. Tallarida, A. Borghesi, and L. Zanotti, "Thermal conductivity of SiO2 films by scanning thermal microscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 245, no. 1–3, pp. 203–209, Apr. 1999.
- [87] G. Gadea, "Integration of Si / Si-Ge nanostructures in micro-thermoelectric generators," Univ. Barcelona, 2017.
- [88] Y. Liu, M. Zhang, A. Ji, F. Yang, and X. Wang, "Measuring methods for thermoelectric properties of one-dimensional nanostructural materials," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 54, pp. 48933– 48961, 2016.
- [89] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer, C. Dimitrakopoulos, and B. Gotsmann, "Thermal transport into graphene through nanoscopic contacts," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 20, pp. 1–5, 2013.
- [90] W. Haeberle, M. Pantea, and J. K. H. Hoerber, "Nanometer-scale heat-conductivity measurements on biological samples," *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 8–9, pp. 678–686, 2006.
- [91] D. S. Fryer, P. F. Nealey, and J. J. De Pablo, "Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness," *Macromolecules*, vol. 33, no. 17, pp. 6439–6447, 2000.
- [92] M. Boutaous, S. Gomès, R. Zakariaa, M. Zinet, and P. Bourgin, "Analysis of the Microstructure of Polymers With Regard to Their Thermomechanical History: STHM and DSC Measurements," in *Volume 7A: Fluids Engineering Systems and Technologies*, 2013, pp. 1–7.
- [93] R. H. Rice, P. Mokarian-Tabari, W. P. King, and R. Szoszkiewicz, "Local thermomechanical analysis of a microphase-separated thin lamellar PS- b-PEO film," *Langmuir*, vol. 28, no. 37, pp.

13503-13511, Sep. 2012.

- [94] G. Wielgoszewski, M. Babij, R. F. Szeloch, and T. Gotszalk, "Standard-based direct calibration method for scanning thermal microscopy nanoprobes," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 214, pp. 1–6, 2014.
- [95] N. Barbosa and A. J. Slifka, "Spatially and temporally resolved thermal imaging of cyclically heated interconnects by use of scanning thermal microscopy," *Microsc. Res. Tech.*, vol. 71, no. 8, pp. 579–584, Aug. 2008.
- [96] P. S. Dobson, G. Mills, and J. M. R. Weaver, "Microfabricated temperature standard based on Johnson noise measurement for the calibration of micro- and nano-thermometers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 5, 2005.
- [97] A. I. Buzin, P. Kamasa, M. Pyda, and B. Wunderlich, "Application of a Wollaston wire probe for quantitative thermal analysis," *Thermochim. Acta*, vol. 381, no. 1, pp. 9–18, Jan. 2002.
- [98] R. Aubry *et al.*, "SThM Temperature Mapping and Nonlinear Thermal Resistance Evolution With Bias on AlGaN/GaN HEMT Devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 3, pp. 385–390, Mar. 2007.
- [99] P. S. Dobson, J. M. R. Weaver, and G. Mills, "New methods for calibrated Scanning Thermal Microscopy (SThM)," *Proc. IEEE Sensors*, pp. 708–711, 2007.
- [100] G. Wielgoszewski, P. Sulecki, P. Janus, P. Grabiec, E. Zschech, and T. Gotszalk, "A high-resolution measurement system for novel scanning thermal microscopy resistive nanoprobes," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 9, p. 094023, Sep. 2011.
- [101] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer, and B. Gotsmann, "Nanoscale thermometry by scanning thermal microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 7, p. 074902, Jul. 2016.
- [102] J.-H. Lee and Y. B. Gianchandani, "High-resolution scanning thermal probe with servocontrolled interface circuit for microcalorimetry and other applications," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 5, pp. 1222–1227, May 2004.
- [103] H. Fischer, "Quantitative determination of heat conductivities by scanning thermal microscopy," *Thermochim. Acta*, vol. 425, no. 1–2, pp. 69–74, 2005.
- [104] A. Saci, J. L. Battaglia, and I. De, "Accurate New Methodology in Scanning Thermal Microscopy," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 6, p. 1035, 2015.
- [105] A. A. Wilson *et al.*, "Thermal conductivity measurements of high and low thermal conductivity films using a scanning hot probe method in the 3ω mode and novel calibration strategies," *Nanoscale*, vol. 7, no. 37, pp. 15404–15412, 2015.
- [106] Anasys Instrument and Bruker, "Application Note # 200 Correlation Between Nanoscale and Bulk Thermal Analysis." [Online]. Available: https://www.bruker.com.
- [107] M. Kaviany, "Conduction," in *Essentials of Heat Transfer*, vol. 48, no. 04, Cambridge: Cambridge University Press, 2013, pp. 152–323.
- [108] J.-F. Sacadura, P.-O. Chapuis, R. Revellin, and R. Vaillon, "Chapitre 9: Transferts thermiques aux petites échelles," in *Transferts thermiques : Initiation et approfondissement*, Tec & Doc Lavoisier, Ed. 2015, pp. 625–691.
- [109] D. C. Marable, S. Shin, and A. Yousefzadi Nobakht, "Investigation into the microscopic mechanisms influencing convective heat transfer of water flow in graphene nanochannels," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 109, pp. 28–39, Jun. 2017.
- [110] D. Singh, J. Y. Murthy, and T. S. Fisher, "Effect of Phonon Dispersion on Thermal Conduction Across Si/Ge Interfaces," *J. Heat Transfer*, vol. 133, no. 12, p. 122401, 2011.

- [111] J. N. Israelachvili, "Adhesion and Wetting Phenomena," in *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, 2011, pp. 415–467.
- [112] B. Gotsmann and M. a. Lantz, "Quantized thermal transport across contacts of rough surfaces," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 59–65, 2012.
- [113] A. Majumdar and B. Bhushan, "Role of Fractal Geometry in Roughness Characterization and Contact Mechanics of Surfaces," *J. Tribol.*, vol. 112, no. 2, p. 205, 1990.
- [114] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.
- [115] L. Aigouy, L. Lalouat, M. Mortier, P. Löw, and C. Bergaud, "Note: A scanning thermal probe microscope that operates in liquids," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 3, p. 036106, Mar. 2011.
- [116] P. D. Tovee and O. V Kolosov, "Mapping nanoscale thermal transport in liquid environment immersion scanning thermal microscopy," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 46, pp. 5706–5714, 2013.
- [117] U. W. Gedde, Polymer Physics, vol. 53, no. 9. 1999.
- [118] H.-H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, and D. Pierre, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, 1ère Edit. 2001.
- [119] L. C. Sawyer, G. F. Meyers, and D. T. Grubb, "Introduction to Polymer Morphology," in *Polymer Microscopy*, Third Edit., New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 1–25.
- [120] K. Balani, V. Verma, A. Agarwal, and R. Narayan, "Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers," in *Biosurfaces*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2015, pp. 329–344.
- [121] Y. K. Godovsky, *Thermophysical Properties of Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [122] C. Buenviaje, F. Dinelli, and R. M. Overney, "Glass transition measurements of ultrathin polystyrene films," *ACS Symp. Ser.*, vol. 781, pp. 76–92, 2001.
- [123] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, "Emerging Techniques in Polymer Microscopy," in *Polymer Microscopy*, New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 435–477.
- [124] H. M. Pollock and A. Hammiche, "Micro-thermal analysis: techniques and applications," *J. Phys.*, vol. 23, pp. 23–53, 2001.
- [125] A. Hammiche *et al.*, "Highly localized thermal, mechanical, and spectroscopic characterization of polymers using miniaturized thermal probes," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 18, no. 3, p. 1322, 2000.
- [126] J. Keddie, R. Jones, and R. Cory, "Interface and Surface Effects on the Glass-transition Temperature in Thin Polymer Films," *Faraday Discuss.*, vol. 98, 1994.
- [127] J. Keddie, R. Jones, and R. Cory, "Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films," *EPL (Europhysics Lett.*, vol. 27, no. 1, pp. 59–64, 1994.
- [128] V. V. Gorbunov, N. Fuchigamit, and V. V. Tsukruk, "Microthermal probing of ultrathin polymer films," *High Perform. Polym.*, vol. 12, no. 4, pp. 603–610, 2000.
- [129] W. E. Wallace, J. H. Van Zanten, and W. L. Wu, "Influence of an impenetrable interface on a polymer glass-transition temperature," *Phys. Rev. E*, vol. 52, no. 4, 1995.
- [130] QuantiHeat European Project, S. Gomès, and D. Renahy, "Combined Scanning Thermal Microscopy and Scanning Electron Microscopy equipment (SThM-SEM)." [Online]. Available: http://quantiheat.prod.lamp.cnrs.fr/index.php/application-notes.

- [131] A. E. Ennos, "The origin of specimen contamination in the electron microscope," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 101–106, Apr. 1953.
- [132] G. Love, V. D. Scott, N. M. T. Dennis, and L. Laurenson, "Sources of contamination in electron optical equipment," *Scanning*, vol. 4, no. 1, pp. 32–39, 1981.
- [133] R. B. Dinwiddie, R. J. Pylkki, and P. E. West, "Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope," in *Thermal conductivity* 22, 1994, p. 1016.
- [134] S. Gomès, "Contribution théorique et expérimentale à la microscopie thermique à sonde locale : calibration d'une pointe thermorésistive, analyse des divers couplages thermiques," Univ. Reims, 1999.
- [135] S. Gomès, A. Assy, and P.-O. Chapuis, "Scanning Thermal Microscopy," in *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*, Royal Soci., L. D. Carlos and F. Palacio, Eds. 2016, pp. 275–314.
- [136] R. A. Matula, "Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver," J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 8, no. 4, pp. 1147–1298, Oct. 1979.
- [137] Goodfellow, "Goodfellow Alliage Pt90/Rh10." [Online]. Available: http://www.goodfellow.com.
- [138] S. Lefèvre, "Modelisation et élaboration des metrologies de microscopie thermique a sonde locale resistive," Univ. de Poitiers, 2002.
- [139] D. M. Price, M. Reading, A. Hammiche, and H. M. Pollock, "Micro-thermal analysis: Scanning thermal microscopy and localised thermal analysis," *Int. J. Pharm.*, vol. 192, no. 1, pp. 85–96, 1999.
- [140] Y. Zhang, P. S. Dobson, and J. M. R. Weaver, "High temperature imaging using a thermally compensated cantilever resistive probe for scanning thermal microscopy," vol. 010601, no. 2012, pp. 1–6, 2015.
- [141] Y. Ge, "Quantitative measurement using scanning thermal microscopy," Univ. Glasgow, 2016.
- [142] P. S. Ho and T. Kwok, "Electromigration in metals," *Reports Prog. Phys.*, vol. 52, no. 3, pp. 301–348, 1989.
- [143] R. Hoffmann-Vogel, "Electromigration and the structure of metallic nanocontacts," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 3, 2017.
- [144] L. Doyen, "Caractérisation électrique de l'endommagement par électromigration des interconnexions en cuivre," Univ. Joseph-Fourier Grenoble I, 2009.
- [145] A. Mogro- Campero, "Simple estimate of electromigration failure in metallic thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 2, pp. 1224–1225, Feb. 1982.
- [146] G. Wedler and R. Chander, "The influence of annealing on the resistivity and the thermoelectric power of evaporated palladium films," *Thin Solid Films*, vol. 65, no. 1, pp. 53–60, Jan. 1980.
- [147] G. Wedler and G. Alshorachi, "The influence of thickness on the resistivity, the temperature coefficient of resistivity and the thermoelectric power of evaporated palladium films at 77 K and 273 K," *Thin Solid Films*, vol. 74, no. 1, pp. 1–16, Dec. 1980.
- [148] S. Vinayak, H. P. Vyas, K. Muraleedharan, and V. D. Vankar, "Ni Cr thin film resistor fabrication for GaAs monolithic microwave integrated circuits," vol. 514, pp. 52–57, 2006.
- [149] S. Grauby, S. Dilhaire, E. Puyoo, J.-M. Rampnoux, and E. Rouvière, "Scanning thermal microscopy of individual silicon nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 2, p. 024302, 2011.
- [150] Y. Ge, Y. Zhang, J. A. Booth, J. M. R. Weaver, and P. S. Dobson, "Quantification of probe-

sample interactions of a scanning thermal microscope using a nanofabricated calibration sample having programmable size.," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 32, p. 325503, Aug. 2016.

- [151] Y. Ge, Y. Zhang, J. M. R. Weaver, H. Zhou, and P. S. Dobson, "Topography-free sample for thermal spatial response measurement of scanning thermal microscopy," J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom., vol. 33, no. 6, p. 06FA03, 2015.
- [152] A. Pic, S. Gallois-Garreignot, V. Fiori, and P. O. Chapuis, "Microelectronics thin films and boundaries characterized by local electro-thermal measurements," *THERMINIC 2017 - 23rd Int. Work. Therm. Investig. ICs Syst.*, vol. 2017-Janua, no. September, pp. 1–6, 2017.
- [153] E. Puyoo, S. Grauby, J. M. Rampnoux, E. Rouvire, and S. Dilhaire, "Thermal exchange radius measurement: Application to nanowire thermal imaging," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 7, pp. 2–6, 2010.
- [154] M. A. Angadi and S. M. Shivaprasad, "Some transport properties of palladium films," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 7, pp. 2396–2400, Jul. 1984.
- [155] M. A. Angadi, "Some transport properties of transition metal films," J. Mater. Sci., vol. 20, no. 3, pp. 761–796, 1985.
- [156] H.-J. Butt *et al.*, "Scan speed limit in atomic force microscopy," J. Microsc., vol. 169, no. 1, pp. 75–84, Jan. 1993.
- [157] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, and C. F. Quate, "Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 4, pp. 3386–3396, 2002.
- [158] J. E. Sader, "Parallel beam approximation for V- shaped atomic force microscope cantilevers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, no. 9, pp. 4583–4587, Sep. 1995.
- [159] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, and L. R. White, "Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, no. 7, pp. 3789–3798, 1995.
- [160] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma, "A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 2, pp. 403–405, Feb. 1993.
- [161] C. T. Gibson, G. S. Watson, and S. Myhra, "Determination of the spring constants of probes for force microscopy / spectroscopy," vol. 259.
- [162] M. Despont et al., "VLSI-NEMS chip for parallel AFM data storage," Sensors Actuators, A Phys., vol. 80, no. 2, pp. 100–107, 2000.
- [163] M. I. Lutwyche *et al.*, "Highly parallel data storage system based on scanning probe arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 20, pp. 3299–3301, 2000.
- [164] U. Durig *et al.*, "'Millipede' an AFM data storage system at the frontier of nanotribology," *Tribol. Lett.*, vol. 9, no. 1–2, pp. 25–32, 2000.
- [165] U. Drechsler *et al.*, "Cantilevers with nano-heaters for thermomechanical storage application," *Microelectron. Eng.*, vol. 67–68, pp. 397–404, 2003.
- [166] M. R. Abel, T. L. Wright, W. P. King, and S. Graham, "Thermal metrology of silicon microstructures using Raman spectroscopy," *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 200–208, 2007.
- [167] J. O. Liu, S. Somnath, and W. P. King, "Heated atomic force microscope cantilever with high resistivity for improved temperature sensitivity," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 201, pp. 141– 147, 2013.
- [168] M. Spieser, C. Rawlings, E. Lörtscher, U. Duerig, and A. W. Knoll, "Comprehensive modeling of Joule heated cantilever probes," *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 17, 2017.
- [169] B. W. Chui *et al.*, "Low-stiffness silicon cantilevers with integrated heaters and piezoresistive sensors for high-density AFM thermomechanical data storage," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 69–77, 1998.
- [170] B. W. Chui, M. Asheghi, Y. S. Ju, K. E. Goodson, T. W. Kenny, and H. J. Mamin, "Intrinsiccarrier thermal runaway in silicon microcantilevers," *Microscale Thermophys. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 217–228, 1999.
- [171] B. A. Nelson, "Nanoscale thermal processing using a heated atomic force microscope tip," 2007.
- [172] J. Lee, T. Beechem, T. Wright, B. Nelson, S. Graham, and W. King, "Electrical, Thermal, and Mechanical Characterization of Silicon Microcantilever Heaters," J. Microelectromechanical Syst., vol. 15, no. 6, pp. 1644–1655, 2006.
- [173] B. A. Nelson and W. P. King, "Temperature calibration of heated silicon atomic force microscope cantilevers," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 140, no. 1, pp. 51–59, Oct. 2007.
- [174] M. R. Abel, T. L. Wright, E. O. Sunden, S. Graham, W. P. King, and M. J. Lance, "Thermal metrology of silicon microstructures using raman spectroscopy," in *Semiconductor Thermal Measurement and Management IEEE Twenty First Annual IEEE Symposium*, 2005., 2005.
- [175] P. E. Sheehan, L. J. Whitman, W. P. King, and B. A. Nelson, "Nanoscale deposition of solid inks via thermal dip pen nanolithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 9, pp. 1589–1591, 2004.
- [176] G. Wielgoszewski, M. Babij, R. F. Szeloch, and T. Gotszalk, "Standard-based direct calibration method for scanning thermal microscopy nanoprobes," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 214, no. December, pp. 1–6, 2014.
- [177] E. O. Sunden, T. L. Wright, J. Lee, W. P. King, and S. Graham, "Room-temperature chemical vapor deposition and mass detection on a heated atomic force microscope cantilever," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 3, pp. 1–3, 2006.
- [178] G. A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon Press, 1994.
- [179] W. M. Rohsenow and H. Y. Choi, *Heat, mass and momentum transfer*. Prentice Hall, 1961.
- [180] A. Majumdar and C. L. Tien, "Fractal Network Model for Contact Conductance," J. Heat Transfer, vol. 113, no. 3, p. 516, 1991.
- [181] J. Zemek, K. Olejnik, and P. Klapetek, "Photoelectron spectroscopy from randomly corrugated surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 7, pp. 1440–1446, 2008.
- [182] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh, and B. M. Moudgil, "Adhesion between nanoscale rough surfaces. I. Role of asperity geometry," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 232, no. 1, pp. 10–16, 2000.
- [183] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh, and B. M. Moudgil, "Adhesion between nanoscale rough surfaces: II. Measurement and comparison with theory," J. Colloid Interface Sci., vol. 232, no. 1, pp. 17–24, 2000.
- [184] A. Majumdar and B. Bhushan, "Fractal Model of Elastic-Plastic Contact between Rough Surfaces," J. Tribol. Asme, vol. 113, no. 1, pp. 1–11, 1991.
- [185] M. He, A. Szuchmacher Blum, D. E. Aston, C. Buenviaje, R. M. Overney, and R. Luginbühl, "Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 3, pp. 1355–1360, 2001.

- [186] M. T. Postek, A. E. Vladár, and K. P. Purushotham, "Does your SEM really tell the truth? How would you know? Part 2," *Scanning*, vol. 36, no. 3, pp. 347–355, 2014.
- [187] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack, "Focused, nanoscale electron-beam-induced deposition and etching," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 55–89, 2006.
- [188] A. E. Vladár, K. P. Purushotham, and M. T. Postek, "Contamination specification for dimensional metrology SEMs," vol. 6922, no. or 50, p. 692217, 2008.
- [189] S. Gomès, L. David, V. Lysenko, A. Descamps, T. Nychyporuk, and M. Raynaud, "Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 40, no. 21, pp. 6677–6683, Nov. 2007.
- [190] L. David, "Développement de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces Application aux céramiques pour le nucléaire," INSA de Lyon, 2006.
- [191] QuantiHeat European Project, "Prototype Application Note n°4: Oxide Steps Calibration Sample." [Online]. Available: http://quantiheat.prod.lamp.cnrs.fr/index.php/application-notes.
- [192] A. Al Mohtar *et al.*, "Thickness-dependent thermal properties of amorphous insulating thin films measured by photoreflectance microscopy," *Thin Solid Films*, vol. 642, no. September, pp. 157– 162, 2017.
- [193] J. Spièce, "Quantitative mapping of nanothermal transport via Scanning Thermal Microscopy," Univ. Lancaster, 2018.
- [194] H. C. Chien, D. J. Yao, M. J. Huang, and T. Y. Chang, "Thermal conductivity measurement and interface thermal resistance estimation using SiO2 thin film," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 5, 2008.
- [195] J. Zhu, D. Tang, W. Wang, J. Liu, K. W. Holub, and R. Yang, "Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 9, 2010.
- [196] M. M. Yovanovich, J. R. Culham, and P. Teertstra, "Analytical modeling of spreading resistance in flux tubes, half spaces, and compound disks," *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part A*, vol. 21, no. 1, pp. 168–176, 1998.
- [197] J. R. Dryden, "The Effect of a Surface Coating on the Constriction Resistance of a Spot on an Infinite Half-Plane," *J. Heat Transfer*, vol. 105, no. 2, p. 408, 1983.
- [198] G. Meyers, A. Pastzor, and K. Kjoller, "Localized Thermal Analysis: From the Micro- to the Nanoscale," *Am. Lab.*, 2007.
- [199] D. Hemsley, "Optical Microscopy," in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Elsevier, 1989, pp. 765–784.
- [200] T. F. Malis and D. Steele, "Ultramicrotomy for Materials Science," MRS Proc., vol. 199, 1990.
- [201] "Preparation of Thin Sections: (Cryo)ultramicrotomy and (Cryo)microtomy," in *Electron Microscopy of Polymers*, no. c, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 199–217.
- [202] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, "Nature of the Glass Transition and the Glassy State," *J. Chem. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 373–383, Mar. 1958.
- [203] V. N. Bliznyuk, H. E. Assender, and G. A. D. Briggs, "Surface glass transition temperature of amorphous polymers. A new insight with SFM," *Macromolecules*, vol. 35, no. 17, pp. 6613– 6622, 2002.

- [204] O. Kahle, U. Wielsch, H. Metzner, J. Bauer, C. Uhlig, and C. Zawatzki, "Glass transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 313–314, pp. 803–807, 1998.
- [205] X. Zheng *et al.*, "Long-range effects on polymer diffusion induced by a bounding interface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 2, pp. 241–244, 1997.

Annexes

Annexe 1 - Fonction d'autocorrélation (ACF) et de densité spectrale de puissance (PSDF)

Source : http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/statistical-analysis.html

• Fonction d'autocorrélation (ACF)

La fonction d'autocorrélation est donnée par :

$$G(\tau_x, \tau_y) = \iint_{-\infty}^{\infty} z_1 z_2 w(z_1, z_2, \tau_x, \tau_y) \, \mathrm{d}z_1 \, \mathrm{d}z_2$$

= $\lim_{S \to \infty} \frac{1}{S} \iint_S \xi(x_1, y_1) \, \xi(x_1 + \tau_x, y_1 + \tau_y) \, \mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}y_1$

où z_1 et z_2 sont les hauteurs des points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) et $\tau_x = x_1 - x_2$ et $\tau_y = y_1 - y_2$. La fonction $w(z_1, z_2, \tau_x, \tau_y)$ correspond à la densité de probabilité de la fonction aléatoire $\xi(x, y)$ correspondant aux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) et à la distance entre ces points τ .

À partir des points de mesures d'une image AFM (valeurs discrètes), on peut exprimer la fonction d'autocorrélation G comme :

$$G(m,n) = \frac{1}{(N-n)(M-m)} \sum_{l=1}^{N-n} \sum_{k=1}^{M-m} z_{k+m,l+n} z_{k,l}$$

où $m = \tau_x / \Delta x$, $n = \tau_y / \Delta y$. La fonction peut alors être exprimée en termes de valeurs discrètes de τ_x et τ_y séparées d'un intervalle Δx et Δy respectivement.

Pour les mesures AFM, il est habituel d'évaluer la fonction d'autocorrélation à une dimension (1D) le long de la direction de scan rapide, tel que :

$$G_x(m) = G(m,0) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^{N} \sum_{k=1}^{M-m} z_{k+m,l} z_{k,l}$$

Il est alors possible d'ajuster la fonction d'autocorrélation 1D par une fonction gaussienne :

$$G_x(\tau_x) = \sigma^2 \exp(-\tau_x^2/T^2)$$

où σ correspond à la moyenne quadratique des hauteurs et *T* correspond à la longueur d'autocorrélation.

• Fonction de densité spectrale de puissance (PSDF)

La fonction de densité spectrale de puissance à deux dimensions (2D) peut s'exprimer à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation (ACF) :

Annexes

$$W(K_x, K_y) = \frac{1}{4\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} G(\tau_x, \tau_y) e^{-i(K_x \tau_x + K_y \tau_y)} d\tau_x d\tau_y$$

De la même manière que la fonction d'autocorrélation, on peut exprimer la fonction de densité spectrale de puissance à une dimensions (1D) :

$$W_1(K_x) = \int_{-\infty}^{\infty} W(K_x, K_y) \, \mathrm{d}K_y$$

Cette fonction peut être exprimée au moyen de la transformation de Fourier rapide :

$$W_1(K_x) = \frac{2\pi}{NMh} \sum_{j=0}^{M-1} |\hat{P}_j(K_x)|^2$$

où $\hat{P}_j(K_x)$ est le coefficient de Fourier de l'élément *j*, tel que :

$$\hat{P}_j(K_x) = \frac{h}{2\pi} \sum_{n=0}^{N-1} z_{nj} \exp(-\mathrm{i}K_x nh)$$

Si on ajuste la fonction d'autocorrélation par une fonction Gaussienne, l'équivalence pour la fonction de densité spectrale de puissance est :

$$W_1(K_x) = \frac{\sigma^2 T}{2\sqrt{\pi}} \exp(-K_x^2 T^2/4)$$



Annexe 2 - Conductance thermique de contact sur les échantillons rugueux pour les trois pointes SThM

Conductance thermique liée au transfert thermique par le contact mécanique $\Delta G_{méca}$ entre les pointes Wollaston, KNT et Si dopé et les échantillons de différentes rugosités dans l'air ambiant et dans le vide.

Annexe 3 - Imagerie des échantillons rugueux

Pointe Wollaston

AIR – Echantillon non rugueux



AIR - RMS = 0,5 nm





AIR - RMS = 4 nm

AIR - RMS = 7 nm





AIR - RMS = 11 nm

VIDE – Non rugueux





VIDE - RMS = 0,5 nm

VIDE - RMS = 4 nm





VIDE - RMS = 7 nm

VIDE - RMS = 11 nm



Pointe KNT



AIR – Echantillon RMS = 0,5 nm





AIR – Echantillon RMS = 7 nm



AIR – Echantillon RMS = 4 nm



VIDE – Echantillon Non rugueux





VIDE – Echantillon RMS = 0,5 nm

VIDE – Echantillon RMS = 4 nm





VIDE – Echantillon RMS = 11 nm



Pointe Si dope





$\mathbf{RMS} = 7 \mathbf{nm}$	$\mathbf{RMS} = 11 \ \mathrm{nm}$
Surface 1 x 1 µm ²	Surface 1 x 1 µm ²
256 x 256 pts	256 x 256 pts
1 pt → 3,9 nm	1 pt → 3,9 nm
1 pt \rightarrow 62,5 ms	1 pt \rightarrow 62,5 ms
TOPOGRAPHIE	TOPOGRAPHIE
0 Topographie ; RMS = 7 nm $\times 10^{-8}$	Topographie ; RMS = 11 nm $\times 10^{-8}$
$\begin{bmatrix} 0.2 \\ 0.4 \\ 0.6 \\ 0.8 \\ 1 \\ 0 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 1 \\ 0 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ $	$\begin{bmatrix} 0.2 \\ 0.4 \\ 0.6 \\ 0.8 \\ 1 \\ 0 \\ 0.5 \\ 1 \\ 0 \\ 0.5 \\ 1 \\ 0 \\ 0.5 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0$
THERMIQUE	THERMIQUE
$\Delta G_{in} (\text{nW}K^{-1}); \text{RMS} = 7 \text{ nm}$ $A = 7$	$\Delta G_{th} (\mathbf{W}, \mathbf{K}^{-1}); \mathbf{RMS} = 11 \text{ nm}$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2020LYSEI003/these.pdf © [E. Guen], [2020], INSA Lyon, tous droits réservés

233

Annexes



THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON OPERÉE AU SEIN DE L'INSA LYON

<u>NOM</u> : GUEN <u>Prénoms</u> : Eloïse

DATE de SOUTENANCE : 21/01/2020

<u>TITRE</u> : Microscopie thermique à sonde locale : étalonnages, protocoles de mesure et applications quantitatives sur des matériaux nanostructurés

<u>NATURE</u> : Doctorat <u>Ecole doctorale</u> : MEGA de Lyon <u>Spécialité</u> : Thermique et énergétique Numéro d'ordre : 2020LYSEI003

RESUMÉ : La microscopie thermique à sonde locale (SThM) est une technique qui permet de caractériser les propriétés thermiques de nanomatériaux et de mieux comprendre les transferts thermiques existants aux échelles sub-micrométriques. Pour correctement interpréter les mesures, les paramètres influençant le transfert thermique entre la pointe-sonde SThM et l'échantillon sont étudiés. Trois sondes résistives de SThM, se différenciant notamment par leur rayon de courbure micro ou nanométrique, sont tout d'abord caractérisées, et une méthodologie systématique de mesure en régime continu est proposée. Il est observé que la zone de sensibilité à la conductivité thermique des matériaux massifs plans est limitée à quelques W.m⁻¹.K⁻¹ pour toutes les pointes. Pour les matériaux les plus conducteurs, la mesure SThM est dominée par la résistance thermique de contact. Le transfert thermique par le (les) nanocontact(s) solide-solide entre la pointe et l'échantillon est dû à un transport conductif à la fois diffusif et balistique dans l'échantillon. Il est mis en évidence que la rugosité de surface impacte fortement la mesure SThM, diminuant le transfert thermique par le contact de plus de 50 % dans certains cas. Ces travaux sont mis à profit pour des caractérisations de nanomatériaux. La détermination de la conductivité thermique de couches minces de SiO2 sur substrat de silicium indique que les épaisseurs de quelques nanomètres jusqu'à 1 µm sont détectées par certaines pointes. La mesure de températures de changement de phase par microscopie SThM est également étudiée, à l'aide d'un étalonnage sur des polymères massifs. L'application de cet étalonnage pour la caractérisation de couches minces de polymère confirme l'influence du substrat et de l'épaisseur de la couche sur la température déterminée par la pointe SThM. Ces travaux démontrent que la microscopie thermique permet d'obtenir des mesures quantitatives.

<u>MOTS-CLÉS</u> : Microscopie thermique à sonde locale, SThM, étalonnage, méthodologie, protocole de mesure, transfert thermique, conductivité thermique, température de changement de phase, résistance thermique d'interface, matériau massif, thermoélectricité, polymères, couches minces, nanocontact, rugosité, régime diffusif, régime balistique, quantum de conductance thermique

Laboratoire de recherche : Centre d'Énergétique et de Thermique de Lyon (CETHIL)

Directrice de thèse : GOMÈS Séverine

Président de jury : DE WILDE Yannick

Composition du jury :

BATTAGLIA Jean-Luc VAIRAC Pascal BEZENCENET Odile BOURGEOIS Olivier DE WILDE Yannick GAUTIER Brice GOMÈS Séverine CHAPUIS Pierre-Olivier Professeur (Univ. Bordeaux / I2M) Professeur (ENSMM) Docteur (Thales Group) Directeur de recherche (CNRS / Néel) Directeur de recherche (CNRS / Langevin) Professeur (INSA-LYON / INL) Directrice de recherche (CNRS / CETHIL) Chargé de recherche (CNRS / CETHIL) Rapporteur Rapporteur Examinatrice Examinateur Examinateur Examinateur Directrice de thèse Co-directeur de thèse