



**HAL**  
open science

# Études des propriétés thermiques de matériaux intégrés dans des mémoires à changement de phase : vers une optimisation thermique des dispositifs

Clément Chassain

► **To cite this version:**

Clément Chassain. Études des propriétés thermiques de matériaux intégrés dans des mémoires à changement de phase : vers une optimisation thermique des dispositifs. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0154 . tel-04192338

**HAL Id: tel-04192338**

**<https://theses.hal.science/tel-04192338>**

Submitted on 31 Aug 2023

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**  
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

MECANIQUE

Par **Clément CHASSAIN**

Études des propriétés thermiques de matériaux intégrés dans des mémoires à  
changement de phase : vers une optimisation thermique des dispositifs

Sous la direction de : **Jean-Luc BATTAGLIA**

Co-directeur : **Andrzej KUSIAK**

Soutenue le 22 Juin 2023

Membres du jury :

M. Nicolas HORNY	Maitre de conférences	Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
M. Philippe LE MASSON	Professeur	Université Bretagne Sud	Rapporteur
Mme. Marie-Claire CYRILLE	Chargée de projet	CEA LETI	Examinatrice
M. Christophe LE NILIOT	Professeur	Université d'Aix-Marseille	Président
M. Andrzej KUSIAK	Maitre de conférences	Université de Bordeaux	Co-Directeur
M. Jean-Luc BATTAGLIA	Professeur	Université de Bordeaux	Directeur





## Remerciements

Je tiens à remercier le laboratoire I2M de m'avoir accueilli pendant ces trois années. Je remercie plus précisément mes deux directeurs de thèse, Jean-Luc et Andrzej, pour la confiance qu'ils ont su m'accorder pendant ces trois années. Je tiens également à les remercier pour leurs conseils, leur aide et toutes les autres discussions qui ont permis à cette thèse de se dérouler sans aucun accroc que ce soit humainement ou professionnellement parlant.

Je tiens également à remercier mes deux rapporteurs, Nicolas Horny et Philippe Le Masson, d'avoir accepté de rapporter mon travail. Un grand merci également à Christophe Le Niliot et Marie-Claire Cyrille d'avoir accepté d'être mes examinateurs. Je remercie tous les membres du jury pour leurs retours et questions pertinentes qui permettent de prendre un peu plus de recul sur le travail que j'ai pu effectuer pendant ces trois années.

Je tiens également à remercier Muriel pour sa patience, son éternelle bonne humeur et son aide précieuse lorsqu'il s'agissait de m'aider lors de démarches administratives. La personne qui te remplacera va devoir assurer !

Sur une note un peu plus personnelle, je tiens à remercier mes parents qui ont toujours su m'encourager et me soutenir depuis un très jeune âge. Il est évident que sans eux je n'en serais pas là aujourd'hui. Sans le cadre confortable et serein qu'ils ont su me donner, je ne pense pas que j'aurais pu prétendre à ce parcours académique. Je tiens à remercier également ma petite soeur qui, elle aussi, à toujours été derrière moi. J'ai toujours essayé d'être un exemple pour elle et je pense que pendant ces 8 dernières années ça a été un réel moteur. J'espère vous avoir rendu tous les trois fiers.

Je voudrais maintenant exprimer ma gratitude envers Noémie, très certainement ma plus belle réussite et la meilleure surprise de ces trois dernières années. Sans sa bonne humeur quotidienne et ses encouragements, cette troisième année aurait été bien plus fastidieuse. J'espère pouvoir te rendre la pareille l'année prochaine quand ce sera ton tour. Merci à toi d'avoir supporté mes périodes de mauvaise humeur.

J'aimerais maintenant remercier Marine, Kevin et Odelin pour tous les moments d'amitié partagés, ils ont rendu mon séjour au laboratoire ainsi que les journées de travail bien plus divertissantes et amusantes. Je suis heureux de pouvoir vous compter parmi mes amis et je sais qu'on trouvera l'occasion de rester en contact.

Théo ma petite gueule, je voudrais te dire merci pour les trajets jusqu'à la salle de sport, pour ta bonne humeur inébranlable et ta générosité. Ça a été un réel plaisir de pouvoir discuter et rigoler avec toi. J'aurais plus personne à victimiser, quelle tristesse.

Je glisse également un petit mot pour Claudine le petit Gremlin afin de la remercier pour son hospitalité et ses délicieuses madeleines.

Je voudrais également dire une deuxième fois merci à Jean-Luc et Andrzej de manière plus personnelle. Merci de ne pas avoir été en permanence dans mon dos durant ces trois dernières années et merci de m'avoir fait confiance. Je pense honnêtement que ça a été un des points clefs de la bonne réussite de ce travail et de cette collaboration. Le cas contraire, et un peu paradoxalement, je pense qu'on aurait moins bien avancé. Je tiens également à mettre en valeur le fait que ce sont tous les deux de très bons profs, je suis reconnaissant de la confiance qu'ils ont su m'accorder il y a déjà 5-6 ans, alors que je n'étais clairement pas l'étudiant le plus assidu.

Je voudrais finalement remercier toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années, que ce soit des collaborateurs, des collègues de l'I2M ou même d'autres collègues venant d'autres laboratoires, pour leur bienveillance et le temps qu'ils ont pu me consacrer. Notamment les autres doctorants de l'équipe TIFC : Hamza, Thomas, Malo, Alejandro et Hugo pour les bonnes rigolades que l'on a pu avoir pendant tout ce temps.



## Contexte général de l'étude

D'années en années, le volume de données produites dans le monde ne cesse d'augmenter. Cette augmentation du volume de données est liée à une numérisation de notre environnement. En effet, l'essor de l'industrie 4.0 et l'internet des objets, pour ne citer qu'eux, a rendu possible la connexion de notre environnement physique à celui numérique. Cette interconnexion du monde physique et numérique nous met face à de nouveaux enjeux. Toute cette information a en effet besoin d'être stockée et d'être traitée en temps réel. C'est ainsi que depuis une vingtaine d'années, un travail intensif sur les mémoires non volatiles a été fait. Les innovations sont passées par des temps d'écriture et de lecture de plus en plus courts, une réduction des coûts de production, une miniaturisation et une augmentation de la quantité de mémoire que possède une cellule. La suite logique à toutes ces innovations est l'implémentation de ces dernières dans des milieux jusqu'à maintenant peu explorés comme par exemple des implémentations in-situ dans des moteurs afin de pouvoir récolter des données sur les usages faits par les consommateurs et ainsi innover à partir de ceux-ci.

C'est dans ce contexte ci que les travaux de thèse qui vont être présentés se situent. Un des projets Européens faisant partie du programme d'innovation Horizon 2020 est le projet intitulé « Boosting Performance of Phase Change Devices by hetero- and nano-structure material design » (BeforeHand) ayant pour but d'améliorer le fonctionnement des mémoires à changement de phase. Ces mémoires à changement de phase sont pensées pour travailler dans des milieux à haute température ( $>165^{\circ}\text{C}$ ) et être placées de manière in-situ. Ces mémoires, outre le fait qu'elles fonctionnent à haute température, permettent d'effectuer des calculs directement là où les données sont stockées. Ce qui est un atout non négligeable quand il s'agit de traiter rapidement une quantité importante de données.

Ce projet Européen est multi-disciplinaire et regroupe 8 partenaires :

Numéro du participant	Organisation	Pays
1 (coordinateur)	Forschungsverbund Berlin e.V. – Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik – PDI	Allemagne
2	Consiglio Nazionale delle Ricerche – CNR – Institute for Microelectronics and Microsystems IMM	Italie
3	STMICROELECTRONICS – ST	Italie
4	Laboratoire d'électronique des technologies de l'information – LETI	France
5	University of Rome Tor Vergata – URTOV	Italie
6	University of Groningen – UGRO	Pays-Bas
7	University of Milano Bicocca – UMB	Italie
8	Centre national de la recherche scientifique – CNRS - Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M)	France

Les différents travaux nécessaires vont de la caractérisation thermique (réalisée par nous mêmes au laboratoire I2M), en passant par la caractérisation électrique (CEA LETI) ou en passant par l'étude des méthodes de déposition (UGRO) pour ne citer que ces trois là comme exemple. Comme il vient d'être dit, notre but au sein de l'I2M Bordeaux est de caractériser de nouveaux alliages pensés pour être incorporés en tant que matériau actif au sein des mémoires à changement de phase. Les alliages caractérisés pendant la durée de ce projet ont été réalisés par le CEA LETI avec lesquels nous avons eu une collaboration étroite.

De manière un peu plus technique, notre rôle au sein du projet est la détermination de la conductivité thermique d'alliages de chalcogénures utilisés dans les mémoires à changement de phase ainsi que la caractérisation thermique de contact entre les différents composants constituant la mémoire. Tout ceci dans le but de correspondre au cahier des charges défini au lancement du projet, celui-ci étant principalement axé autour d'une meilleure rétention des données, une meilleure cyclabilité et une réduction du coût en énergie lors de l'écriture et de l'effacement des données. Les alliages de chalcogénures étudiés sont des alliages de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  possédant différents dopages et déclinés sous formes d'échantillons multicouches avec différentes géométries. Les

différences de géométries se font principalement en faisant varier les épaisseurs des couches elles-mêmes. Le but de ces mémoires étant le fonctionnement à haute température, la caractérisation thermique des paramètres a été réalisée de la température ambiante jusqu'à 450°C. Un contrôle de la structure atomique in-situ et après traitement thermique a également été réalisée au sein du laboratoire I2M et avec l'aide de laboratoires partenaires du projet, notamment le laboratoire IMM-CNR. Ce travail mêle une partie expérimentale et une partie modélisation à travers l'utilisation de méthodes inverses. Ce sont ces méthodes inverses qui nous ont permis de déterminer les propriétés qui souhaitaient être étudiées dans le cadre du projet BeforeHand.

# Table des matières

<b>1 Les mémoires à changement de phase (PCRAM)</b>	<b>23</b>
1.1 Introduction . . . . .	23
1.2 Fonctionnement des mémoires à changement de phase . . . . .	27
1.2.1 Transition de phase . . . . .	27
1.2.2 Fonctionnement électrique . . . . .	28
1.2.3 Alliages candidats (PCM) . . . . .	30
1.3 La caractérisation thermique des PCRAM pour l'innovation . . . . .	34
1.3.1 Propriétés thermiques des alliages candidats . . . . .	34
1.3.2 Miniaturisation et effets de diaphonie . . . . .	35
1.3.3 Interfaces entre les éléments . . . . .	37
1.4 Propriétés ciblées pendant le travail de thèse . . . . .	37
1.5 Conclusion . . . . .	40
<b>2 Méthodes d'investigation des couches minces</b>	<b>43</b>
2.1 Introduction . . . . .	43
2.2 Principe de la radiométrie photothermique . . . . .	46
2.2.1 Perturbation d'un corps au repos . . . . .	46
2.2.2 Mesure de la variation de température . . . . .	46
2.3 La radiométrie photothermique périodique modulée (MPTR) . . . . .	49
2.3.1 Dispositif expérimental . . . . .	49
2.3.2 Étalonnage . . . . .	49
2.3.3 Limites et précautions . . . . .	52
2.4 La radiométrie photothermique pulsée périodique en configuration face avant (FF-PPTR) . . . . .	55
2.4.1 Dispositif expérimental . . . . .	55
2.4.2 Moyenne sur plusieurs impulsions . . . . .	55
2.4.3 Limites et précautions . . . . .	57
2.5 Choix du détecteur . . . . .	60
2.6 Choix du transducteur optique-à-thermique . . . . .	62
2.7 Méthodes d'investigation de l'état de la matière . . . . .	63
2.7.1 La spectroscopie Raman . . . . .	65
2.7.2 La spectroscopie ToF-SIMS . . . . .	65
2.7.3 La microscopie électronique . . . . .	68
2.7.4 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) . . . . .	70
2.8 Conclusion . . . . .	71

<b>3</b>	<b>Modélisation du transport de chaleur dans les multicouches minces</b>	<b>73</b>
3.1	Introduction . . . . .	73
3.2	Réponse de l'échantillon à une perturbation thermique en régime de Fourier . . . . .	75
3.2.1	Résolution de l'équation de la diffusion de la chaleur pour un mono-couche . . . . .	75
3.2.2	Utilisation des transformées intégrales . . . . .	76
3.2.3	Transformées inverses . . . . .	77
3.2.4	Utilisation du formalisme des quadripôles pour un multicouche . . . . .	78
3.2.5	Hypothèses simplificatrices . . . . .	83
3.3	Modélisation pour la méthode MPTR . . . . .	85
3.3.1	Limite de détection de <i>RTH</i> . . . . .	87
3.3.2	Influence de l'orthotropie sur la solution et simplification 1D (MPTR) . . . . .	87
3.4	Modélisation pour la méthode PPTR . . . . .	89
3.4.1	Prise en compte des impulsions successives . . . . .	90
3.4.2	Modélisation de la distribution temporelle de la source $F_{T_s}(t)$ . . . . .	91
3.4.3	Modélisation de la fonction de transfert du détecteur $F_{T_d}(t)$ . . . . .	93
3.4.4	Influence de l'orthotropie sur la solution et simplification 1D (PPTR) . . . . .	95
3.5	Méthode inverse pour l'estimation des propriétés thermiques . . . . .	95
3.5.1	Principe général des méthodes inverses . . . . .	95
3.5.2	Biais et niveau de bruit . . . . .	99
3.5.3	Algorithme de Levenberg-Marquardt . . . . .	103
3.5.4	Algorithme du simplex de Nelder-Mead . . . . .	104
3.5.5	Monte Carlo avec Chaines de Markov (MCMC) . . . . .	105
3.5.6	Test de robustesse . . . . .	108
3.6	Calculs théoriques pour l'estimation de paramètres thermiques . . . . .	115
3.6.1	Diffuse Mismatch Model (DMM) . . . . .	115
3.6.2	Modèle de Cahill-Pohl . . . . .	118
3.6.3	Modèle de Slack . . . . .	119
3.6.4	Conclusion . . . . .	120
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux : mesures de propriétés thermiques de matériaux multicouches à changement de phase</b>	<b>123</b>
4.1	Description des matériaux . . . . .	124
4.1.1	Méthode de déposition . . . . .	124
4.1.2	Dépôts multicouches de Ge-rich GST/GST . . . . .	124
4.1.3	Dépôts multicouches de Ge-rich GST/TiN . . . . .	125
4.1.4	Dépôts monocouches de SiN . . . . .	126
4.2	Caractérisation des dépôts Ge-rich GST/GST par MPTR (Lot 1) . . . . .	126
4.2.1	Résistances thermiques totales . . . . .	126
4.2.2	Conductivité thermique équivalente et somme des résistances thermiques d'interface . . . . .	129
4.3	Caractérisation des dépôts Ge-rich GST/GST par MPTR (Lot 2) . . . . .	132
4.3.1	Résistances thermiques totales . . . . .	132
4.3.2	Analyse structurale . . . . .	135
4.3.3	Résistance thermique d'interface $RTC_{GeGST/GST}$ . . . . .	138
4.3.4	Influence des épaisseurs et de la rampe de température sur la cristallisation . . . . .	140
4.4	Caractérisation de MLS Ge-rich/TiN par MPTR . . . . .	144
4.4.1	Résistances thermiques totales . . . . .	144
4.4.2	Analyse structurale . . . . .	146

4.4.3	Résistance thermique de contact Ge-rich GST/TiN . . . . .	148
4.5	Caractérisation thermique du SiN par PPTR . . . . .	151
4.5.1	Valeurs théoriques . . . . .	151
4.5.2	Réglages de la méthode inverse MCMC . . . . .	151
4.5.3	Résultats . . . . .	155
4.6	Conclusion . . . . .	158
<b>5</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>161</b>
5.1	Conclusion générale . . . . .	161
5.2	Perspectives . . . . .	162
5.2.1	Explorer davantage la caractérisation thermique des PCM . . . . .	163
5.2.2	Augmenter la fréquence de travail de la méthode PPTR . . . . .	163
	<b>Bibliographie</b>	<b>169</b>
<b>A</b>	<b>Détails supplémentaires sur la modélisation</b>	<b>181</b>
A.1	Équation transcendante pour l'expression des différents modes . . . . .	181
A.2	Choix du nombre $N$ de modes pour une solution robuste . . . . .	182
A.3	Fonctions propres $\beta$ et norme $I$ . . . . .	184
A.4	Calcul de la moyenne sur la surface de l'élément sensible du détecteur . . . . .	185
A.5	Détails sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt . . . . .	185
A.6	Illustration graphique de l'algorithme du simplexe de Nelder-Mead . . . . .	187
<b>B</b>	<b>Détails supplémentaires sur les résultats expérimentaux</b>	<b>189</b>
B.1	Fit optimaux pour les multicouches GGST/GST Lot 1 . . . . .	189
B.2	Fit optimaux pour les multicouches GGST/GST Lot 2 . . . . .	192
B.3	Fit optimaux pour les multicouches GGST/TiN . . . . .	195





# Table des figures

1.1	Volume de données numériques créées par année au niveau mondial en zettaoctet (source : Statista). . . . .	24
1.2	Nombre d'appareils connectés au IoT en fonction des années (source : BI Intelligence Samples). . . . .	24
1.3	Temps d'accès à la mémoire en fonction du coût de production pour des mémoires volatiles et non volatiles. Certaines mémoires comme les PCRAM permettent de combler un vide technologique . . . . .	25
1.4	Comparaison des performances des différentes technologies de stockage de données. La technologie SRAM et DRAM ont été choisies comme références. . . . .	25
1.5	Différences géométriques entres les structures atomiques amorphes et cristallines. . . . .	27
1.6	Relation entre courant et tension pour des alliages de chalcogénures . . . . .	28
1.7	Processus d'écriture du bit sur une PCRAM . . . . .	29
1.8	Configuration mushroom pour les PCRAM. . . . .	30
1.9	Image TEM de la coupe transversale d'une PCRAM. TEC représente l'électrode de contact supérieure et BEC représente l'électrode de contact inférieure. . . . .	30
1.10	Image MEB d'un MLS de GGST/GST. . . . .	31
1.11	Courant nécessaire à l'opération RESET en fonction de la durée de son impulsion pour du GST monocouche et sous forme de MLS (SLL). . . . .	31
1.12	a) Résistance électrique des PCM lors du premier cycle (panneau supérieur) et après $10^6$ cycles (panneau inférieur). En rouge le PCM est sous forme de multicouche (IPCM) et en noir le PCM est sous forme mono-couche. b) Nombre maximum de cycles SET-RESET de la PCRAM en fonction de l'épaisseur du PCM pour un PCM multicouche (IPCM) et pour un PCM mono-couche. . . . .	32
1.13	À gauche, le courant RESET ( $I_m$ ) est reporté en fonction de la longueur de l'élément chauffant ( $L_h$ ) pour un diamètre fixe de 30 nm et pour différentes résistances électriques du PCM définies en faisant varier l'épaisseur de ce dernier ( $L_c$ ). À droite, les champs de températures sont illustrés pour différentes géométrie de PCRAM en configuration mushroom . . . . .	32
1.14	Comparaison du courant RESET pour différents types de contact entre l'élément chauffant et le PCM . . . . .	33
1.15	À gauche, la température de cristallisation en fonction des stoechiométrie de l'alliage de GeSbTe est reportée . À droite, la résistance électrique de l'alliage de GeSbTe est reportée en fonction de la température et de différents types de dopage . . . . .	33
1.16	Conductivité thermique de l'alliage de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), de l'alliage de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé en Ge (GGST) et d'un MLS de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé en Ge (SR) en fonction de la température. . . . .	35
1.17	Conductivité électrique de l'alliage de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), de l'alliage de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé en Ge (GGST) et d'un MLS de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé en Ge (SR) en fonction de la température. . . . .	35
1.18	(a) Comparaison des valeurs de conductivités thermiques du $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pur et dopé avec différentes concentrations de Ti. Champs de température simulés lors de l'opération RESET pour (b) $\text{Ti}_{0,32}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (c) $\text{Ti}_{0,43}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (d) $\text{Ti}_{0,56}\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . . . . .	36
1.19	Illustration de l'effet de diaphonie (« cross-talk » en anglais) pour deux cellules de PCRAM. . . . .	36

1.20	Caractérisation du volume de PCM impacté lors de l'opération RESET pour 3 cellules adjacentes. Il est montré que les cellules parasitent le bon fonctionnement de leur voisines . . . . .	37
1.21	Résistances thermiques de contact présentes dans le système PCRAM pour la configuration « mushroom ». . . . .	38
1.22	Schéma d'une PCRAM dans la configuration mushroom. Les flèches indiquent les pertes thermiques en pour-cent depuis l'élément chauffant. Il est possible de remarquer que seul 1% de la puissance fournie sert à changer la phase du PCM . . . . .	38
1.23	Image TEM haute résolution d'un PCM sous forme de multicouche (IPCM) sur laquelle une zone de chauffe hypothétique par effet Joule est représentée. . . . .	39
1.24	Comparaison des champs de température avec (à droite) et sans (à gauche) résistance thermique d'interface entre l'élément chauffant et le PCM. . . . .	39
2.1	Mémoire à changement de phase en configuration « mushroom ». . . . .	44
2.2	Échantillon fabriqué dans le but de reproduire la résistance thermique de contact $RTC_{TiN/SiN}$ entre l'élément chauffant (TiN) et le matériau isolant (SiN). Une telle configuration permet également de déterminer la conductivité thermique $\lambda_{SiN}$ du SiN. . . . .	44
2.3	Illustration des différentes échelles sondées pour différentes méthodes de caractérisation thermique des couches minces en fonction de la longueur caractéristique de diffusion $l$ . . . . .	45
2.4	Schématisation d'un corps à l'équilibre perturbé par une source incidente $\varphi(r, t)$ . . . . .	47
2.5	Tracés de $R$ pour différentes élévations de température induites par la source d'excitation. . . . .	48
2.6	Schéma du dispositif expérimental de radiométrie photothermique périodique modulée (MPTR). . . . .	50
2.7	Bande de transmission de la fenêtre en germanium utilisée pour bloquer les réflexions du laser 1064 nm (documentation Thorlabs). . . . .	50
2.8	Déphasage induit par la chaîne de mesure en fonction de la fréquence. . . . .	51
2.9	Mesure de la phase expérimentale d'une pastille de tungstène semi-infinie rugueuse et après polissage. . . . .	51
2.10	Température réelle $T_{réelle}$ en fonction de la température consigne $T_{cons}$ du four mesurée à la surface de la pastille en tungstène sur laquelle les échantillons à caractériser sont déposés. . . . .	52
2.11	$SNR$ normalisé par rapport à la valeur de $SNR$ maximale mesurée ( $SNR_{max}$ ) sur cette gamme de fréquence allant de 750 Hz à 5100 Hz pour une température d'échantillon $T_{vraie} = 360$ °C. . . . .	53
2.12	$SNR$ par rapport à la valeur de $SNR$ maximale mesurée ( $SNR_{max}$ ) sur une gamme de température allant de 51°C à 400°C pour une fréquence d'excitation $f = 5123$ Hz. . . . .	53
2.13	Illustration des valeurs utiles au calcul du $SNR$ formalisé relation (2.17). . . . .	54
2.14	Schématisation d'un cas où la surface excitée et la surface observée par le détecteur n'ont pas leur axe de révolution alignés. . . . .	55
2.15	Schéma du dispositif expérimental de radiométrie photothermique pulsée périodique en configuration face avant (FF-PPTR). . . . .	56
2.16	Illustration de l'influence de la moyenne de $M$ impulsions sur la réduction du niveau de bruit. . . . .	57
2.17	Principe de la mesure de la forme temporelle d'impulsions répétitives par la technique en temps équivalent . . . . .	57
2.18	a) Signal expérimental mesuré sur un dépôt de 500 nm de SiN recouvert de 100 nm de platine, le tout déposé sur un substrat de 750 microns de Si (c.f. sous-section 4.1.4 pour la description de l'échantillon). Entouré en rouge, nous observons une perturbation possiblement liée aux perturbations électromagnétiques du déclenchement du laser. b) Signal expérimental mesuré sur une pastille de tungstène semi-infinie. Entouré en rouge, nous observons des perturbations liées au boîtier pilotant le laser et autres alimentations. . . . .	58

2.19	Distribution temporelle de la source d'excitation laser normalisée par rapport à son maximum pour différentes puissances du laser en pour-cent de la puissance maximale. . . . .	59
2.20	Amplitude maximale de la source d'excitation perçue par la photodiode pour différentes fréquences de répétitions entre chaque impulsion laser. . . . .	59
2.21	Amplitude maximale de la source d'excitation perçue par la photodiode pour différentes puissances consigne du logiciel pilotant le laser. . . . .	60
2.22	Image microscope optique d'un échantillon recouvert d'un transducteur optique-à-thermique en platine dégradé. En rouge sont les dégradations liées à la manipulation et en bleu une dégradation liée à l'impact laser. . . . .	61
2.23	Bandes passantes de détecteurs InSb (Judson J10) et MCT (Judson J15), pour des longueurs d'onde allant de 2 à 17 microns et pour un champ de vue (FOV) de 60°. (documentation Judson)	62
2.24	Réponse (à gauche) et détectivité $D^*$ (à droite) des détecteurs utilisés pour la méthode MPTR et PPTR, respectivement en fonction de la fréquence, de la longueur d'onde et pour un champ de vue (FOV) de 60°. . . . .	62
2.25	Coefficient d'absorption du Platine et du Chrome pour des longueurs d'onde comprises entre 0 et 2,5 microns. . . . .	63
2.26	Rapport entre l'intensité de la source d'excitation laser dans la profondeur $I$ et l'intensité de la source d'excitation laser incidente $I_0$ pour deux longueurs d'ondes différentes de laser. . . . .	64
2.27	Émissivité du platine et du chrome dans le proche infrarouge ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) . . . . .	64
2.28	Schématisation des modes présents dans le moment dipolaire exprimé dans la relation (2.25), à la suite de l'excitation des molécules à partir d'une source laser lors de spectroscopie Raman. . .	66
2.29	Schéma du montage optique du système confocal d'imagerie à balayage linéaire . . . . .	66
2.30	Simulation par dynamique moléculaire de l'impact d'une particule monoatomique (Ga) ou d'un amas polyatomique (C) accéléré à 15 keV sur une surface d'argent {111} en incidence normale . .	67
2.31	Schématisation des dispositifs expérimentaux pour deux analyseurs à temps de vol. . . . .	68
2.32	Principales émissions électroniques et électromagnétiques provoquées par l'interaction d'un faisceau d'électrons primaires sur un échantillon . . . . .	69
2.33	Schéma illustrant la différence de disposition expérimentale entre la MEB et la TEM. . . . .	69
2.34	Schéma expérimental d'un microscope à balayage électronique . . . . .	70
2.35	Schéma du dispositif expérimental utilisé en spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) . . . .	71
3.1	Schéma d'un mur chauffé par une source circulaire Gaussienne selon son rayon et symétrique angulairement. La face arrière et les bords sont considérés isolés. . . . .	75
3.2	Transformée inverse de Laplace de la fonction $\cos(t)$ pour différents ordres $M$ du développement en série de Taylor. . . . .	79
3.3	Schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire $\mathcal{M}$ d'un mur simple en régime variable. . . . .	80
3.4	Schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire pour un échange convectif. . . . .	81
3.5	Schéma de deux milieux solides avec résistance thermique de contact $RTC_{1/2}$ . . . . .	82
3.6	Schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire d'un milieu semi infini homogène en régime variable. . . . .	83
3.7	Schéma d'un mur multicouche avec convection aux extrémités. . . . .	83
3.8	Phase en fonction de la direction radiale $\vec{r}$ pour une fréquence de 1 kHz et de 10 kHz. En $r = 0$ est situé le centre de l'échantillon. À titre de comparaison, le diamètre du détecteur est également reporté auprès des courbes. . . . .	87
3.9	Fréquence d'excitation minimale à atteindre afin de détecter $RTH$ pour différentes valeurs de déphasage considérées comme suffisantes par rapport au bruit. Une simulation a également été réalisée dans le cas où le substrat semi-infini est un isolant thermique. . . . .	88

3.10	Déphasage en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de conductivité thermique selon $\vec{r}$ et pour différents rayons de source $r_0$ . . . . .	89
3.11	a) Simulation de l'expérience PPTR pour deux substrats semi-infinis différents en considérant $k = 60$ impulsions avec 10 kHz de fréquence de répétition. b) Dernière impulsion simulée et normalisée pour un substrat semi-infini thermiquement conducteur avec $k = 0$ et $k = 60$ pour une fréquence de répétition de 10 kHz. c) Simulation de l'expérience PPTR pour deux substrats semi-infinis différents en considérant $k = 60$ impulsions avec 10 MHz de fréquence de répétition. d) Dernière impulsion simulée et normalisée pour un substrat semi-infini thermiquement conducteur avec $k = 0$ et $k = 60$ pour une fréquence de répétition de 10 MHz. . . . .	91
3.12	Illustration de la mesure de la source d'excitation pour PPTR suivi de sa décomposition en fonctions portes. . . . .	92
3.13	Sortie du modèle de l'échantillon décrit dans la sous section 4.1.4 avec et sans filtre photodiode. . . . .	93
3.14	Réponse expérimentale de la pastille de tungstène sur laquelle les paramètres $\tau_d$ et $f_{cd}$ ont été déterminés. Il est également représenté, à titre informatif, l'influence de la fréquence de coupure du filtre sur la sortie du modèle. . . . .	94
3.15	Transformée inverse de Laplace des filtres exprimés par la relation (3.72) et par la relation (3.73). Les fréquences de coupures sont reportées dans le Tableau 3.4. . . . .	95
3.16	Variation de température $\Delta T$ normalisée en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité thermique selon $\vec{r}$ et pour différents rayons de source $r_0$ . . . . .	96
3.17	Schéma de l'échantillon multicouche utilisé pour étudier l'influence de l'orthotropie. . . . .	96
3.18	Exemple du tracé d'une fonction objectif pour deux paramètres inconnus $\Omega$ . . . . .	98
3.19	À gauche sont reportées les données expérimentales simulées $y(t)$ et le fit optimal $y_{mod}(\Omega_{opt}, t)$ à la suite d'une méthode inverse. À droite, les résidus liés à l'identification sont tracés. . . . .	99
3.20	À gauche sont reportées les données expérimentales $y(t)$ acquises avec la méthode PPTR et le fit optimal $y_{mod}(\Omega_{opt}, t)$ à la suite d'une méthode inverse. À droite, les résidus liés à l'identification sont tracés. . . . .	100
3.21	Erreur d'identification commise sur les paramètres en fonction de leur valeur réelle pour différents temps de normalisation $t_i$ . . . . .	102
3.22	Valeur des paramètres identifiée par méthode inverse. En bleu est reportée la valeur réelle du paramètre. . . . .	102
3.23	À gauche sont reportées les fonctions de sensibilité réduites des paramètres pour différents temps de normalisation $t_i$ . À droite sont reportées le ratio des fonctions de sensibilité réduites des paramètres pour différents temps de normalisation $t_i$ . . . . .	103
3.24	Thermogrammes pour différents temps de normalisation lorsque les paramètres varient de 50%. . . . .	103
3.25	Représentation schématique de l'échantillonnage de l'algorithme de Metropolis-Hastings. . . . .	109
3.26	Sensibilités du modèle aux différents paramètres recherchés pour différents temps de normalisation $t_i$ . Dans notre cas, deux temps optimaux de normalisation sont observables $t_2 = 1,5875 \times 10^{-7}$ s et $t_1 = 1,85 \times 10^{-7}$ s. . . . .	109
3.27	Fonctions de sensibilité réduites du modèle aux paramètres ainsi que leurs ratios pour les normalisations par rapport aux temps optimaux $\Delta T(t_1)$ , $\Delta T(t_2)$ et par rapport à $\max[\Delta T(t)]$ . . . . .	110
3.28	Temps optimal de normalisation $t_i$ en fonction de la valeur réelle des paramètres recherchés. . . . .	110
3.29	Fit optimaux et résidus associés pour les différents algorithmes de minimisation obtenus à la suite de la normalisation du thermogramme par $\Delta T(t_1)$ et par rapport au maximum d'amplitude. . . . .	112
3.30	Chaines de Markov associées aux différents paramètres identifiés pour deux méthodes de normalisation différentes. . . . .	113
3.31	Répartition des échantillons sous forme de densités, calculées à partir d'un noyau Gaussien et pour les différents paramètres identifiés et pour deux méthodes de normalisation différentes. . . . .	113

3.32	Nuage de points lié aux paramètres identifiés pour deux méthodes de normalisation différentes. . . . .	114
3.33	Fit optimal et résidus associés pour une identification des paramètres avec la méthode de Levenberg-Marquardt après changement de variable. . . . .	114
3.34	Fit optimaux et résidus associés pour les différents algorithmes de minimisation dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur. . . . .	115
3.35	Chaines de Markov dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur. . . . .	116
3.36	Répartition des échantillons sous forme de densités, calculées à partir d'un noyau Gaussien, dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur. . . . .	116
3.37	Nuage de points dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur. . . . .	117
3.38	Comparaison du modèle de Cahill-Pohl avec son comportement asymptotique lorsque T tend vers l'infini pour du Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> amorphe. . . . .	119
4.1	Vue schématique de la composition des échantillons contenant des super-réseaux de GeGST/GST. La somme des résistances thermiques d'interface, en dehors du super-réseau, est définie telle que $RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/GeGST} + RTC_{GST/SiN} + RTC_{SiN/Si}$ . La valeur $X$ représente l'épaisseur des couches constituant la cellule unitaire et $N$ représente le nombre de fois où la cellule unitaire est répétée pour former le super-réseau. . . . .	125
4.2	Vue schématique de la composition des échantillons contenant des super-réseaux de GeGST/TiN. La somme des résistances thermiques d'interface, en dehors du super-réseau, est définie telle que $RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/SiN} + RTC_{SiN/Si}$ . La valeur $N$ représente le nombre de fois où la cellule unitaire est répétée pour former le super-réseau. . . . .	126
4.3	Vue schématique de la composition des échantillons composés de dépôts de SiN. . . . .	127
4.4	Résistance thermique totale $RTH$ retranchée de la contribution du SiN pour chacune des configurations du lot 1 reportées dans le Tableau 4.1. . . . .	128
4.5	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 400 nm d'épaisseur. . . . .	128
4.6	Résistance électrique du GST, du GeGST et du super-réseau de GeGST/GST. La mesure de la résistance électrique $\rho$ a été réalisée pour une rampe de température de 10°C/min. . . . .	129
4.7	Régressions linéaires effectuées à partir de la relation (4.5) pour l'identification de $1/k_{SR}$ (coefficient directeur) et $R_{eq}$ (ordonnée à l'origine). . . . .	130
4.8	Conductivité thermique équivalente $k_{SR}$ du super-réseau en fonction de la température. . . . .	131
4.9	Résistance thermique de contact équivalente $R_{eq}$ explicitée à la relation (4.7) du super-réseau en fonction de la température. . . . .	131
4.10	Comparaison de la conductivité effective des super-réseaux en phase amorphe avec leur valeur théorique. . . . .	132
4.11	Résistance thermique totale $RTH$ retranchée de la contribution du SiN pour chacune des configurations du lot 2 reportées dans le Tableau 4.1. La contribution des couches de passivation présentes lors de la caractérisation du GeGST et GST seuls a elle aussi été retirée. . . . .	133
4.12	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P10 ([GST + Ge 45% 5nm/GST 5nm]x10). . . . .	134
4.13	Tracé de $\Delta RTH$ illustrée sur la Fig. 4.11 et de $RTH_{GeGST} - RTH_{GST}$ formalisée dans la relation (4.11) pour la phase cristalline. . . . .	135
4.14	a) Image de microscopie électronique en transmission (TEM) d'un super-réseau ayant pour configuration (GST 1.5nm/GST+Ge45% 1.5nm)x15 avant recuit. b) Image TEM couplée à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'un super-réseau ayant pour configuration (GST 1.5nm/GST+Ge45% 1.5nm)x15 avant recuit. . . . .	136

4.15	Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon composé de (GST 5nm/GST+Ge45% 5nm)x5 recuit à 410°C. . . . .	136
4.16	Analyse ToF-SIMS réalisée sur des échantillons de configuration P10 ([GST 5nm/GST+Ge45% 5nm]x10). Sur la gauche sont tracés les résultats pour un échantillon sans traitement et sur la droite sont tracés les résultats pour un échantillon après un recuit à 400°C. Les nombres dans la légende sont les masses atomiques des atomes. . . . .	137
4.17	Analyse Raman in-situ du dépôt P05 ([GST 5nm/GST+Ge45% 5nm]x5). Le spectre à température ambiante (noir), le spectre à 160°C (bleu), le spectre à 330°C (vert) et le spectre à 450°C (rouge) sont reportés sur la figure auprès du spectre de référence pour la phase hcp du Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> . . . . .	137
4.18	Régressions linéaires effectuées à partir de la relation (4.14) pour l'identification de $RTC_{GeGST/GST}$ (coefficient directeur) et $RCT$ (ordonnée à l'origine). . . . .	139
4.19	Résistance thermique d'interface $RTC_{GeGST/GST}$ en fonction de la température pour la phase amorphe. La valeur théorique calculée par DMM est également reportée. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4.5. . . . .	140
4.20	Somme des résistances thermiques d'interface explicitée dans la relation (4.13) en fonction de la température pour la phase amorphe. . . . .	140
4.21	Mesures MPTR effectuées « à la volée » sur les différents échantillons du lot 2 pour une rampe de température de 30°C/min. Le temps d'acquisition d'un point est d'environ 2 secondes. . . . .	141
4.22	Mesures MPTR effectuées « à la volée » sur les différents échantillons du lot 2 pour une rampe de température de 60°C/min. Le temps d'acquisition d'un point est d'environ 2 secondes. . . . .	141
4.23	Mesures MPTR effectuées « à la volée » sur les différents échantillons du lot 2 pour une rampe de température de 100°C/min. Le temps d'acquisition d'un point est d'environ 2 secondes. . . . .	141
4.24	Températures de cristallisation $T_c$ et temps avant cristallisation $t_c$ pour les échantillons du lot 2 et pour différentes rampes de température. . . . .	142
4.25	Température de cristallisation en fonction de la rampe de température. Des données de la littérature ont également été reportées . . . . .	142
4.26	Tracés de Kissinger pour le changement de phase d'amorphe à cristallin. Le modèle est exprimé dans la relation (4.16). . . . .	143
4.27	Résistance thermique totale $RTH$ retranchée de la contribution du SiN pour les super-réseaux de GeGST/TiN reportés dans le Tableau 4.1. . . . .	145
4.28	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon PT10 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x10). . . . .	145
4.29	Spectre Raman réalisé « in-situ » sur les échantillons PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5) de la température ambiante jusqu'à 450°C. Le spectre à température ambiante est reporté en noir, le spectre à 280°C est reporté en bleu, le spectre à 450°C est reporté en vert et le spectre après refroidissement à température ambiante est reporté en rouge. . . . .	147
4.30	Analyse ToF-SIMS réalisée sur des échantillons PT10 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x10). En noir ( $n$ ) est représenté le tracé pour un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique. En rouge ( $r$ ) est représenté le tracé pour un échantillon après traitement thermique pendant la mesure MPTR. . . . .	148
4.31	Clichés MEB de l'échantillon PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5). À gauche l'échantillon neuf et à droit l'échantillon après traitement thermique. . . . .	149
4.32	Résistance thermique $R_{cell}$ d'une cellule unitaire de super-réseau GeGST/TiN calculée par régression linéaire à partir de la relation (4.18). . . . .	149
4.33	Somme des résistances thermiques d'interface $RCT$ des couches environnantes au super-réseau calculée par régression linéaire à partir de la relation (4.18). . . . .	150

4.34	Résistance thermique d'interface $RTC_{GGST/TiN}$ entre le GeGST et le TiN en fonction de la température calculée à partir de la relation (4.19) en utilisant les paramètres reportés dans le Tableau 4.7. . . . .	150
4.35	Étude de sensibilité optimisée pour l'échantillon composé d'un dépôt de SiN de 500 nm d'épaisseur. . . . .	152
4.36	Étude de sensibilité optimisée pour l'échantillon composé d'un dépôt de SiN de 200 nm d'épaisseur. . . . .	153
4.37	Données expérimentales et fit optimaux pour la caractérisation thermique d'échantillons composés de dépôts de SiN par la méthode PPTR. . . . .	155
4.38	Chaines de Markov pour le dépôt de 500 nm de SiN. . . . .	156
4.39	Répartition des échantillons sous forme de densité pour le dépôt de 500 nm de SiN. . . . .	157
4.40	Nuages de point pour le dépôt de 500 nm de SiN. . . . .	158
5.1	Transformées de Fourier des signaux expérimentaux mesurés avec deux amplificateurs de signaux possédant des bandes passantes différentes. Les signaux ont été acquis sur un substrat de tungstène pur se comportant comme un milieu semi-infini. . . . .	164
5.2	Transformée de Fourier du signal expérimental correspondant à notre source d'excitation. . . . .	164
5.3	Fonction de transfert de l'échantillon composé de Pt/TiN/Si utilisé comme exemple dans le manuscrit. . . . .	165
5.4	Transformée de Fourier d'une source d'excitation Gaussienne pour différentes durées . . . . .	165
5.5	Fonction de transfert du détecteur pour différentes fréquences de coupure. . . . .	166
5.6	Fonctions de sensibilités aux paramètres pour différentes fréquences de coupure de l'amplificateur du détecteur et différentes durées d'impulsion de la source d'excitation. . . . .	166
A.1	Résultats de la simulation de conduction thermique dans un mur en béton avec $r_{mur}=10$ cm et $r_{source} = 5$ cm pour différentes valeurs de $N$ . . . . .	183
A.2	Écart entre le résultat des simulations et une simulation de référence pour différentes valeurs de $N$ . . . . .	183
A.3	Illustration graphique de l'algorithme de Nelder-Mead sur la fonction de Rosenbrock. . . . .	187
B.1	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 300nm d'épaisseur. . . . .	189
B.2	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 200nm d'épaisseur. . . . .	190
B.3	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 100nm d'épaisseur. . . . .	191
B.4	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P05 ([GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm]x5). . . . .	192
B.5	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P17 ([GST + Ge 45% 3nm/GST 3nm]x17). . . . .	193
B.6	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P33 ([GST + Ge 45% 1,5nm/GST 1,5nm]x33). . . . .	194
B.7	Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5). . . . .	195





# Liste des tableaux

2.1	Tableau illustrant les différentes longueurs caractéristiques de diffusion $l$ en fonction des dispositifs de métrologie. . . . .	45
2.2	Paramètres utilisés pour le calcul de $R$ à partir des relations 2.11 et 2.8. . . . .	49
3.1	Tableau récapitulatif des propriétés thermiques de l'argon à 500°C. . . . .	84
3.2	Paramètres utilisés dans la simulation comparant la limite de détection de $RTH$ en fonction de la fréquence d'excitation. . . . .	88
3.3	Paramètres utilisés dans la simulation visant à comparer un matériau orthotrope à un matériau isotrope pour la méthode MPTR. . . . .	89
3.4	Fréquences de coupures utilisés dans la simulation reportée en Fig. 3.15 à partir des relations (3.72) et (3.73). . . . .	94
3.5	Paramètres utilisés dans la simulation visant à comparer un matériau orthotrope à un matériau isotrope pour la méthode PPTR. . . . .	97
3.6	a) Résultats du test de robustesse pour une normalisation optimisée. b) Résultats du test de robustesse pour une normalisation usuelle, c'est à dire par rapport au maximum d'amplitude. . . . .	111
3.7	Paramètres utilisés pour les distributions de probabilité de la méthode MCMC . . . . .	114
3.8	Résultats du test de robustesse dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur. . . . .	115
4.1	Composition des différents super-réseaux GeGST/GST. . . . .	125
4.2	Composition des différents super-réseaux GeGST/TiN. . . . .	126
4.3	Épaisseur des différents dépôts de SiN. . . . .	127
4.4	Conductivités thermiques du Si et du SiN en fonction de la température utilisées pour l'exploitation des mesures MPTR/PPTR. . . . .	127
4.5	Paramètres utilisés lors des calculs théoriques de la conductivité effective du super-réseau de GeGST/GST . . . . .	132
4.6	Énergies d'activation $E_A$ du $Ge_2Sb_2Te_5$ pour différentes épaisseurs. Les énergies d'activation sont calculées par régression linéaire à partir de la relation (4.16). Les fit optimaux sont représentés auprès des données expérimentales sur la Fig. 4.26. . . . .	143
4.7	Conductivité thermique du GeGST et du TiN utilisée pour le calcul de $RTC_{GGST/TiN}$ . . . . .	149
4.8	Paramètres du GeGST et du TiN utilisés pour le calcul théorique de par DMM . . . . .	151
4.9	Paramètres thermophysiques utilisés pour le calcul des résistances thermiques d'interface par DMM . . . . .	151
4.10	Résultats des calculs théoriques par DMM. Les écarts types ont été calculés en admettant une variation de 10% des vitesses des phonons. . . . .	151
4.11	Paramètres thermophysiques des échantillons composés d'un dépôt de SiN, caractérisés par la méthode PPTR [1, 2, 3, 4, 5]. . . . .	154

4.12 Réglages initiaux de la méthode MCMC utilisés pour pour la caractérisation thermique de l'échantillon composé du dépôt de SiN de 500 nm d'épaisseur. $A$ et $B$ sont les bornes inférieure et supérieure du paramètre, $\mu$ est la moyenne, $\sigma$ est l'écart type et $\Omega_i$ fait référence aux paramètres du Tableau 4.11. . . . .	154
4.13 Paramètres expérimentaux identifiés par méthode MCMC pour les échantillons de SiN. . . . .	155
A.1 Propriétés du mur pour la simulation de la configuration illustrée Fig. 3.1. . . . .	182
A.2 Fonction propres $\beta$ et norme $I$ selon les conditions aux limites associées. . . . .	184

# Liste des algorithmes

- 3.1 Algorithme de Levenberg-Marquardt (pseudo-code) . . . . . 105
- 3.2 Algorithme du simplex de Nelder-Mead (pseudo-code) . . . . . 106
- 3.3 Algorithme de Metropolis-Hastings (pseudo-code) . . . . . 107



# Chapitre 1

## Les mémoires à changement de phase (PCRAM)

### 1.1 Introduction

De nos jours, l'électronique prend une part de plus en plus importante dans notre quotidien. Des systèmes autrefois avec peu d'électronique se voient maintenant incorporés de nombreux systèmes intelligents pilotés par de l'électronique. C'est le cas de nos maisons et bâtiments professionnels (domotique), de nos voitures, de complexes industriels (industrie 4.0) et bien d'autres encore. Ces systèmes électroniques sont voués à travailler ensemble et par conséquent échanger des données. Ces derniers sont appelés « Systèmes intelligents électroniques » ou « Electronic Smart Systems » (ESS). Ces réseaux de plus en plus complexes constituent ce que l'on appelle l'internet des objets ou « Internet of Things » (IoT). L'IoT est l'interconnexion entre l'internet et des objets, des lieux ou des environnements physiques dans le but d'établir une connexion entre leur existence physique et leur existence numérique. Ces connexions permettent de récolter de nouveaux types de données permettant d'adapter la demande au besoin du consommateur, produire de nouvelles formes de connaissance et de savoir ou même d'intervenir à distance dans des endroits reculés ou difficilement accessibles (drone, robots médicaux etc...). Face à cette numérisation des objets physiques, les volumes de données à traiter et stocker croissent de manière exponentielle comme illustré sur la Fig. 1.1 et sur la Fig. 1.2. Ce marché est en constant essor et les prévisions annonçaient un marché de 110 milliards de dollars en 2021[6], signe d'une probable croissance sur le long terme.

De nombreux types de mémoire existent actuellement sur le marché mais tous ne se valent pas. Une comparaison des ces dernières, basée sur la vitesse d'accès à la mémoire et le coût de production entre différentes technologies de stockage, est reportée sur la Fig. 1.3 [7, 8]. Nous pouvons remarquer, qu'entre les mémoires non volatiles et volatiles actuellement sur le marché, qu'un vide technologique existe. Divers critères sont importants et ont besoin d'être pris en compte lors du choix du type de mémoire à implémenter dans une application technologique :

- *Vitesse d'écriture/de lecture (Read/Write Speed)*, ce qui correspond au temps nécessaire pour sauvegarde ou accéder à l'information
- *Le coût énergétique d'écriture (Write Energy)*, c'est l'énergie consommée pour sauvegarder de l'information
- *L'endurance ou cyclabilité (Endurance)*, c'est le nombre d'opérations d'écriture et d'effacement que l'on peut réaliser avant que la mémoire ne devienne défaillante.

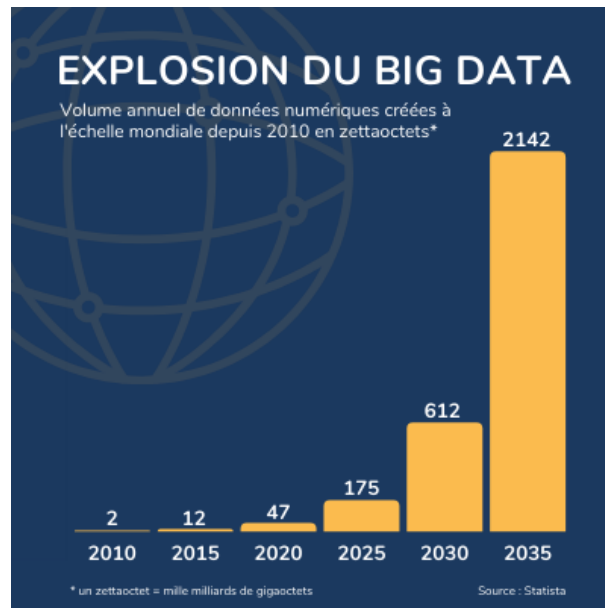


FIGURE 1.1 – Volume de données numériques créées par année au niveau mondial en zettaoctet (source : Statista).

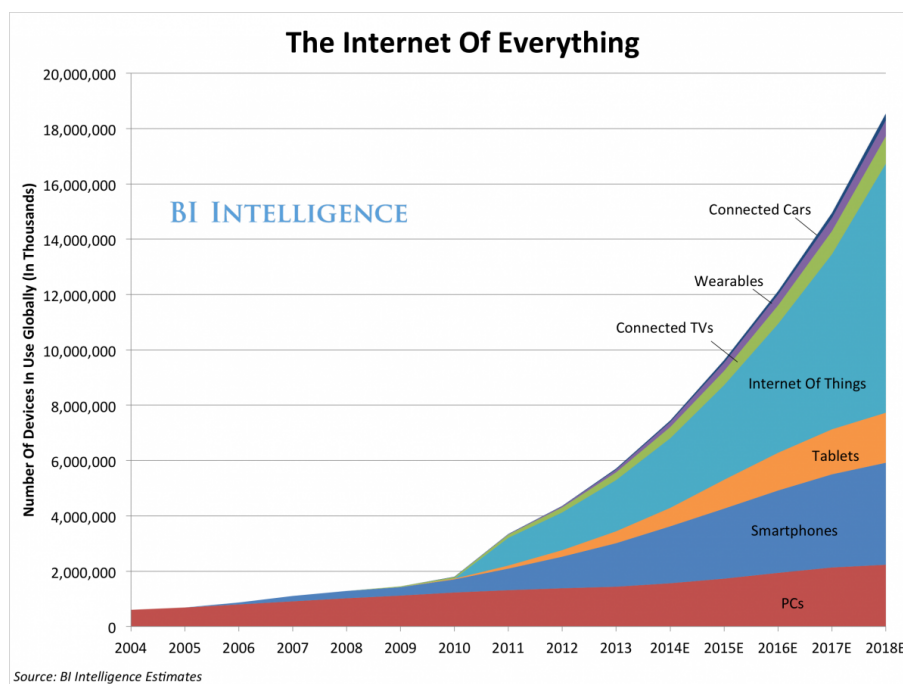


FIGURE 1.2 – Nombre d'appareils connectés au IoT en fonction des années (source : BI Intelligence Samples).

– *La taille d'une cellule unitaire de mémoire (Cell size).*

Ayant établi ces critères, une comparaison des différentes technologies listées sur la Fig. 1.3 est reportée sur la Fig. 1.4 [9, 10, 11, 12].

L'implémentation de l'IoT dans l'automobile est une des prochaines clefs de voute liées à la numérisation de nos objets. En effet, implémenter des systèmes intelligents dans nos voitures permettrait de réduire les

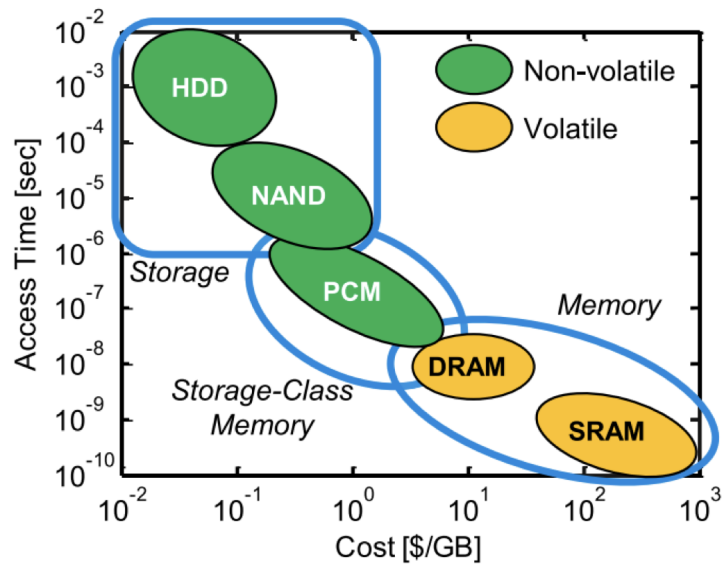


FIGURE 1.3 – Temps d'accès à la mémoire en fonction du coût de production pour des mémoires volatiles et non volatiles. Certaines mémoires comme les PCRAM permettent de combler un « vide » technologique [8].

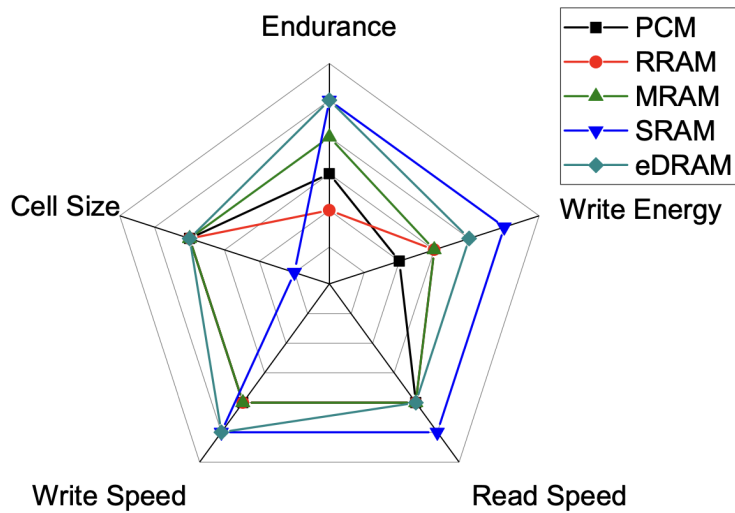


FIGURE 1.4 – Comparaison des performances des différentes technologies de stockage de données. La technologie SRAM et DRAM ont été choisies comme références [9].



embouteillages, réduire le nombre d'accidents ou bien réduire la consommation d'énergie liée au transport et ainsi essayer de préserver la planète. Pour une application automobile (celle ciblée principalement par les industriels), les mémoires incorporées se doivent d'être robustes et efficaces même à 165°C [13]. Parmi les exemples cités précédemment, tous ne peuvent pas fonctionner sans être perturbés au delà de 165°C. Les mémoires à changement de phase (PCRAM) sont des mémoires utilisant un matériau à changement de phase (PCM) possédant des propriétés physiques différentes en fonction de sa phase cristalline/amorphe (plus de détails seront donnés ultérieurement) et ont l'avantage par rapport aux autres technologies de pouvoir travailler autour de 165°C. En plus de pouvoir travailler à hautes températures, ces mémoires permettent d'effectuer des calculs directement là où la mémoire est physiquement stockée [14, 15, 16, 17] et permettent de combler le vide technologique visible sur la Fig. 1.3. Cette architecture est bien différente de l'architecture de Von-Neumann utilisée usuellement et pourrait se révéler essentielle pour des applications futures.

Cependant quelques défis technologiques et techniques sont à relever afin d'améliorer considérablement le fonctionnement des PCRAM. Les principaux sont :

- **Une vitesse d'écriture « lente » et dépendante du matériau.** En effet, l'écriture de la mémoire dans les PCRAM actuelles prend environ 90 à 150 ns pour une seule cellule. Ce temps d'écriture dépend directement de la vitesse de cristallisation des PCM et est donc très dépendant du matériau utilisé. Ces temps d'écriture pourraient être trop lents pour certaines applications haute fréquence.
- **Une grande consommation d'énergie.** Comme il sera expliqué par la suite, lorsque nous voulons reprogrammer une cellule (c'est-à-dire la « réinitialiser »), nous devons passer par une étape de fusion des PCM. Cette étape de fusion est très demandante en énergie. En effet, les températures de fusion des alliages les plus couramment utilisés en tant que PCM sont généralement supérieures à 600°C.
- **Faible rétention de données.** La capacité des PCRAM à garder les données intactes peut être diminuée en fonction de l'alliage utilisé. En effet, les phases cristallines rencontrées dans les PCM n'ont pas toutes la même stabilité. Certaines sont métastables, c'est-à-dire que leur structure atomique amorphe évolue naturellement (et rapidement) vers une structure cristalline. Les temps de transition naturels dépendent du matériau et peuvent aller de quelques semaines à quelques années. Cependant, si la structure change, alors les bits 0 ou 1 qui ont été attribués à chaque phase vont eux aussi changer. C'est cette transition qui va corrompre les données et perdre l'information qui était stockée.
- **Faible nombre de cycles.** Les PCM ont une faible endurance. Au bout d'un certain nombre de cycles, la quantité d'énergie à fournir au PCM pour écrire ou effacer des données croît de manière considérable. Cette augmentation du coût en énergie est lié à la dégradation des interfaces entre les matériaux composant la PCRAM. En effet, le PCM lors des différentes opérations d'écriture et de réinitialisation est chauffé par Effet Joule par un autre composant. Au fur et à mesure des cycles, c'est ce contact qui se dégrade et devient un des facteurs limitant. L'échange d'énergie entre le PCM et l'élément chauffant n'est plus maîtrisé, ce qui amène tout un tas de problèmes, dont une augmentation du coût en énergie.

Si nous regardons avec plus de détail les points faibles des PCRAM telles qu'elles sont imaginées aujourd'hui, nous pouvons remarquer que presque tous sont pilotés par des phénomènes liés à la thermique ou à la thermodynamique. C'est dans ce cadre que les travaux qui vont être présentés se positionnent. En effet, le but de ces travaux est la caractérisation des dynamiques de transition de phase des PCM ainsi que la caractérisation des contacts entre les différents éléments pour l'innovation des PCRAM. Dans un premier temps, il sera abordé le fonctionnement plus détaillé des PCRAM, le tout accompagné d'un historique sur le choix des alliages pour les PCM. Ensuite, plus de détails seront donnés concernant les objectifs de ces travaux de thèse au regard des points faibles des PCRAM cités précédemment.

## 1.2 Fonctionnement des mémoires à changement de phase

### 1.2.1 Transition de phase

De manière générale, lorsqu'un solide est chauffé au dessus de sa température de fusion  $T_f$ , celui ci devient liquide. Si cette phase liquide est refroidie lentement (et naturellement), alors lors de la solidification de la phase liquide, les atomes vont s'organiser et former des cristaux. La structure atomique est donc en phase cristalline, c'est-à-dire que les atomes sont arrangés de manière structurée (c.f. Fig. 1.5). Il arrive quelques fois que, pendant le refroidissement, une phase liquide subsiste. C'est ce que l'on appelle un phénomène de surfusion.

Maintenant, si la température baisse rapidement (trempe), la matière peut se solidifier et se figer de manière désorganisée. Les atomes qui étaient désorganisés dans la phase liquide vont garder cette disposition dans la phase solide, c'est ce que l'on appelle un arrangement amorphe (c.f. Fig. 1.5). Il existe différents procédés pour « amorphiser » un matériau. En effet, le retour en phase amorphe peut s'effectuer :

- **En utilisant les propriétés rhéologiques du matériau lui même.** Par exemple, il arrive qu'autour du point de fusion du matériau, la viscosité très élevée empêche les atomes de se déplacer pour se réorganiser. C'est le cas par exemple de la silice.
- **En réalisant une trempe.** C'est à dire, refroidir le liquide très rapidement pour figer la matière ( $10^2$  à  $10^{10}$  K/s). C'est ce processus qui est utilisé dans les PCRAM.
- **En réalisant une compression rapide à température fixe**, ce qui a le même effet qu'une trempe.
- **Par dépôt d'une vapeur sur un substrat refroidi.** C'est comme ceci que les échantillons étudiés dans ce travail sont fabriqués et déposés directement en phase amorphe [18].

Il est important de noter que l'énergie interne d'un système cristallin est plus faible que celle d'un système amorphe. En effet, un système cristallin est un système stable tandis qu'un système amorphe est un système métastable. C'est-à-dire que le système est stable cinématiquement mais par thermodynamiquement. La matière à l'intérieur d'un matériau amorphe se réorganise très lentement jusqu'à atteindre l'état cristallin. Le système cherche à atteindre un état stable. Ce phénomène est cependant un phénomène très lent se produisant sur plusieurs mois voire quelques années, ainsi ne perturbant pas l'expérience.

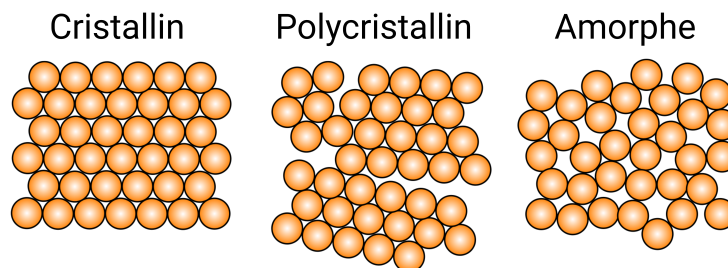


FIGURE 1.5 – Différences géométriques entre les structures atomiques amorphes et cristallines.

Dans l'autre sens, un matériau en phase amorphe peut être transformé en matériau cristallin si nous lui fournissons de l'énergie. En effet, chauffer un matériau va augmenter la mobilité des atomes et ainsi permettre à la matière de se réorganiser plus facilement. Il existe également des phases cristallines métastables, c'est-à-dire que, si l'on fournit encore plus d'énergie à ces dernières, la matière qui était déjà arrangée de manière structurée va encore se réarranger d'une manière à minimiser encore plus son énergie interne. Ainsi, nous pouvons passer d'une phase cristalline à une autre phase cristalline encore plus stable. Si le matériau est en phase cristalline à

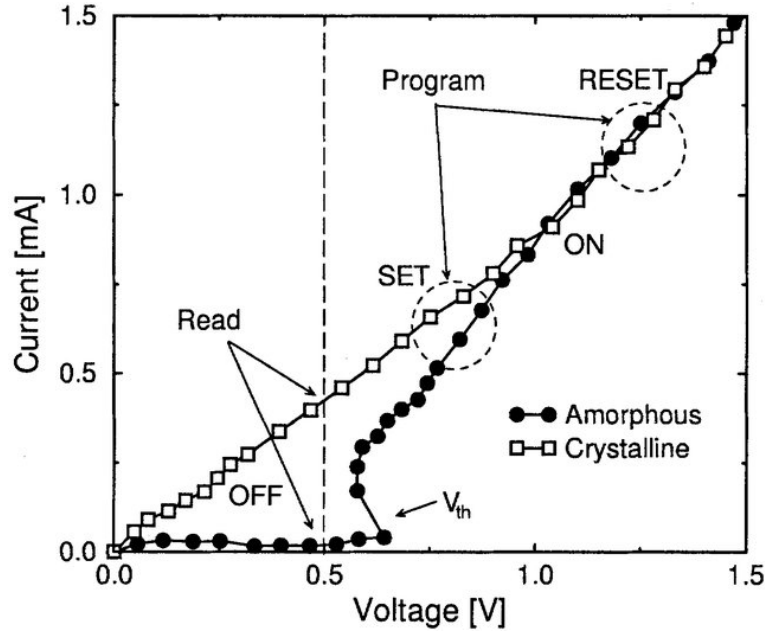


FIGURE 1.6 – Relation entre courant et tension pour des alliages de chalcogénures [20].

haute température, il le restera même en refroidissant. C'est le principe d'un recuit. Ainsi, les changements de phase dans un PCM se basent sur le principe de recuit/trempe.

### 1.2.2 Fonctionnement électrique

Comme expliqué précédemment, l'information dans les PCRAM est stockée à l'aide du changement de phase. En effet, les propriétés électriques et thermiques sont très différentes entre la phase amorphe et la phase cristalline, ce qui permet d'attribuer le bit 0 à l'une d'entre elle et le bit 1 à l'autre. La phase amorphe est isolante électriquement tandis que la phase cristalline est conductrice [19]. En plus de ce comportement commun à tous les matériaux, les chalcogénures possèdent une propriété unique qui est la commutation électrique (ou « electronic switching »). Cette propriété se traduit par le fait qu'afin de pouvoir faire circuler un courant au sein du matériau, il faut avoir atteint une tension seuil  $V_{th}$ . Au delà de cette tension seuil un courant est appliqué et en deçà aucun courant n'est appliqué, comme illustré sur la Fig. 1.6 [20]. Ainsi, lorsqu'un courant de lecture de quelques  $\mu\text{A}$  pour une centaine de mV est envoyé à travers deux électrodes englobant le PCM. Si le courant passe, la lecture indique « 1 » et le cas contraire elle indique « 0 ». Concernant l'écriture de la mémoire, celle ci se fait via une étape « SET » (amorphe à cristallin) et une étape « RESET » (cristallin à amorphe) [21, 22, 23]. L'étape « SET » revient à chauffer le PCM par effet Joule à une température suffisante pour provoquer une transition d'amorphe à cristallin ( $T \approx 400^\circ\text{C}$  pour du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) sans provoquer de fusion et sur une longue durée (100-1000 ns). A contrario, l'étape « RESET » va viser à amorphiser le PCM en le faisant fondre ( $T > 630^\circ\text{C}$  pour du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) sur un laps de temps court (10-100 ns) puis en le refroidissant rapidement, ce qui provoque une transition du liquide vers l'état amorphe. Les courants de chauffe par effet Joule pour l'étape SET et RESET sont schématisés en Fig. 1.6 et en Fig. 1.7. La phase SET nécessite un courant d'environ 500-1000  $\mu\text{A}$  et une tension d'environ 0,5-1V, tandis que la phase RESET nécessite un courant d'environ 1000-1500  $\mu\text{A}$  pour une tension d'environ 1-1,5 V. Comme nous pouvons le remarquer, l'étape RESET est la plus coûteuse en énergie et est la phase la plus difficile à maîtriser.

Concernant l'implémentation technologique des PCRAM, ces dernières n'ont pas cessé d'être de plus en plus miniaturisées [25, 26]. Au fur et à mesure de l'optimisation énergétique des dispositifs ainsi que l'optimisation de leur temps de transition de phase, différentes implémentations des PCM ont été testées en passant la configu-

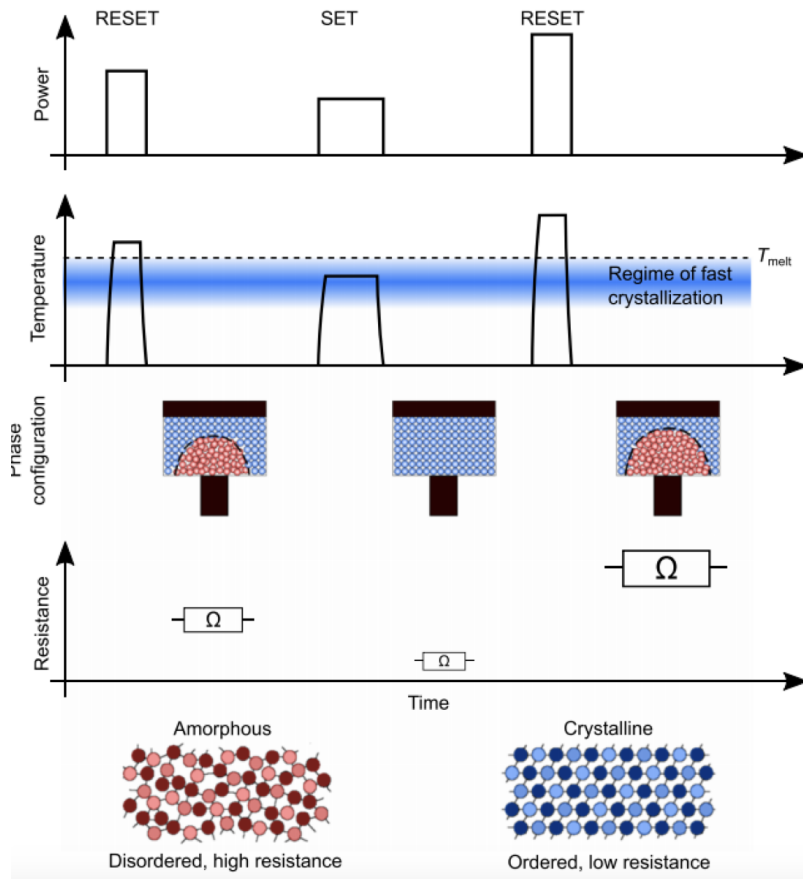


FIGURE 1.7 – Processus d’écriture du bit sur une PCRAM [24].

ration « mushroom » [27, 28], la configuration nano-fil [29, 30, 31] avec des PCM monocouche ou multi-couche (super-réseaux ou MLS) [32, 33, 34, 35, 36]. La configuration nano-fil et la configuration sous forme de MLS ont par exemple été imaginées afin de réduire le coût énergétique lors des transitions de phase. En effet, le but est de réduire le degré de liberté selon lequel les atomes composant le PCM peuvent se déplacer lors d’une montée en température. Si nous prenons l’exemple d’alliages de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , une configuration sous forme de MLS permet une meilleure migration des atomes de Ge entre les cristaux de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et les cristaux de GeTe qui se sont formés durant la cristallisation. Cette migration optimisée des atomes permettrait de réduire grandement les pertes liées à l’entropie de changement de phase. La Fig. 1.11 [37] illustre cette réduction du courant RESET dans le cas d’un MLS (dénote SLL sur la figure). En plus d’une amélioration des performances énergétiques, une autre étude (dont le principal résultat est reporté Fig. 1.12) a permis de démontrer que les PCM sous formes de multicouches avaient une durée de vie nettement supérieure aux PCM mono-couche [32]. Cette dernière étude a également permis de montrer que dans le cas d’un MLS, la durée de vie du PCM est très peu dépendante de son épaisseur, ce qui n’est pas le cas pour un mono-couche. Une illustration de la configuration mushroom est reportée sur la Fig. 1.8 et une implémentation en conditions réelles est reportée sur la Fig. 1.9 [38]. Un cliché MEB reporté sur la Fig. 1.10 permet de visualiser la structure multicouche des MLS. Nous pouvons observer que, dans la configuration « mushroom », le PCM est déposé entre deux électrodes qui serviront à véhiculer les différents courants (lecture, SET et RESET) et qu’il est en contact avec élément chauffant (chauffé par effet Joule). Ce dernier est compris entre deux éléments isolants afin de maximiser l’efficacité énergétique. Nous verrons plus tard l’importance d’une bonne caractérisation thermique des différents contacts entre les éléments et au sein du PCM pour le fonctionnement optimal de la PCRAM.

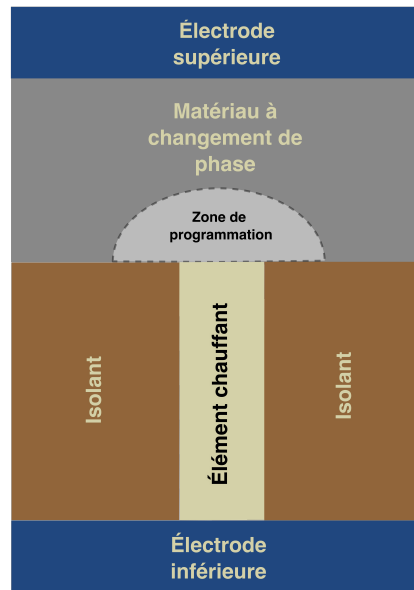


FIGURE 1.8 – Configuration mushroom pour les PCRAM.

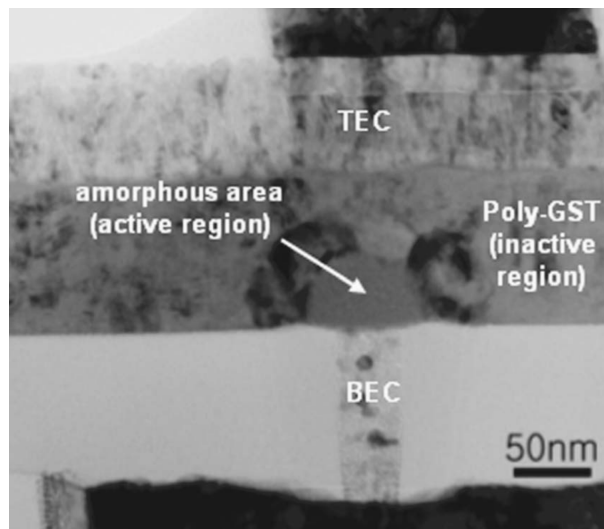


FIGURE 1.9 – Image TEM de la coupe transversale d'une PCRAM. TEC représente l'électrode de contact supérieure et BEC représente l'électrode de contact inférieure [38].

Même pour une configuration précise, de nombreux travaux ont été réalisés concernant la géométrie optimale pour cette dite configuration. En effet, comme l'illustrent les Fig. 1.13 [9] et Fig. 1.14 [39], le courant nécessaire pour l'opération RESET est fortement influencé par la géométrie utilisée pour la configuration « mushroom ». Dans le cadre de ces travaux de thèse, les PCM seront utilisés au sein d'une configuration « mushroom » et sous forme de multi-couche.

### 1.2.3 Alliages candidats (PCM)

Les alliages candidats dans la mise en place technologique des PCRAM sont tous composés d'un chalcogénure. En effet, ces derniers permettent la mise en place de liaisons covalentes fortes [40], ce qui permet une température de fusion plus basse ainsi qu'une conductivité électrique plus faible. En plus de ceci, et comme expliqué précédemment, la propriété de commutation électrique qu'ils possèdent est indispensable au fonction-

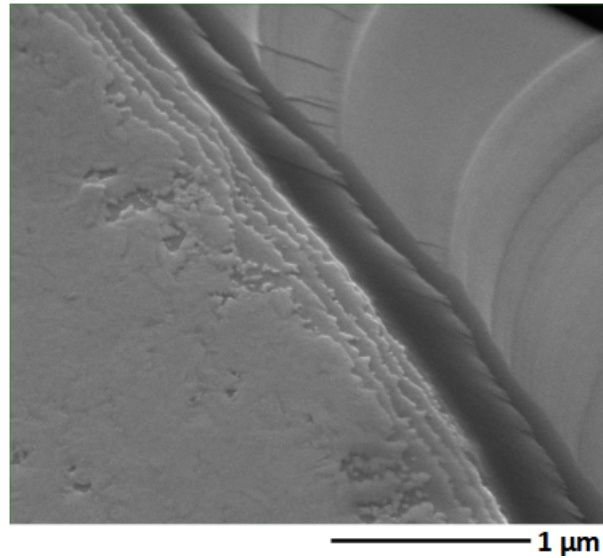


FIGURE 1.10 – Image MEB d'un MLS de GGST/GST.

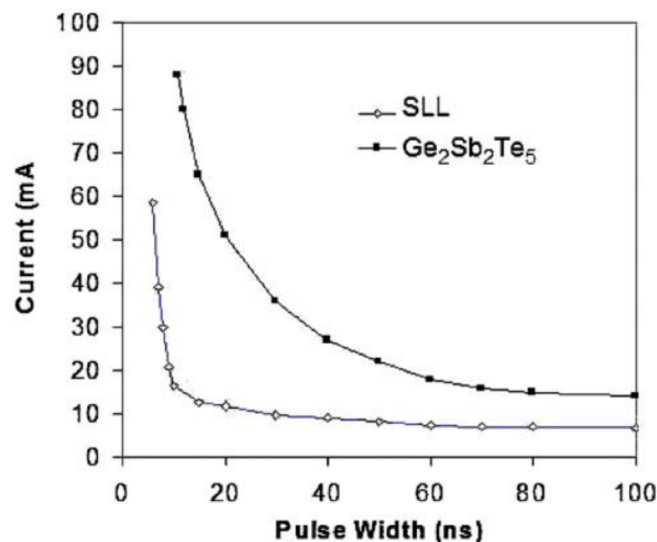


FIGURE 1.11 – Courant nécessaire à l'opération RESET en fonction de la durée de son impulsion pour du GST monocouche et sous forme de MLS (SLL) [37].

nement des PCRAM. Ces alliages sont également reconnus pour avoir des phases amorphes qui varient peu à température ambiante [41, 42, 43]. De très nombreux alliages mélangeant des atomes de Ge, Te, Sb, In, Sn, As, Se, Au, Pd, O, Co, Tl, Ti, Ag ont été étudiés en tant que candidats pour être intégrés dans les PCRAM [44]. Malheureusement, la plupart de ces alliages possèdent des temps de cristallisation de quelques centaines de nanosecondes, ce qui est trop lent pour les applications visées par les PCRAM. Ceci étant, trois alliages sortent du lot : les alliages de GeTe avec un temps de cristallisation de 30 ns, les alliages de GeSbTe avec un temps de 100 ns et ceux de AgInSbTe avec un temps de 200 ns [44].

Au premier regard, les alliages de GeTe semblent être les plus efficaces mais leurs temps de cristallisation sont très sensibles à leur stœchiométrie, ce qui peut poser problème au fur et à mesure des cycles d'utilisation car le Te est très mobile dans les alliages [45]. L'alliage de AgInSbTe est lui éclipsé par les temps d'écriture

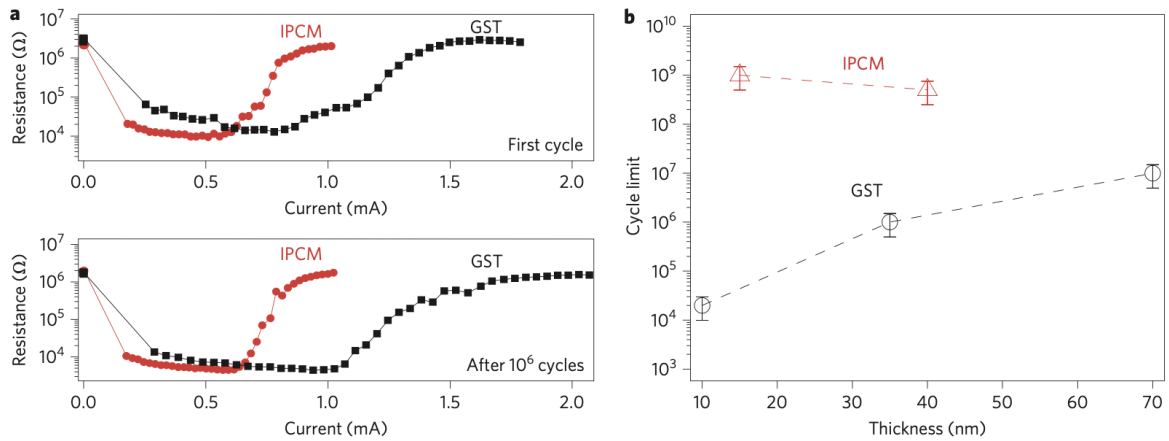


FIGURE 1.12 – a) Résistance électrique des PCM lors du premier cycle (panneau supérieur) et après  $10^6$  cycles (panneau inférieur). En rouge le PCM est sous forme de multicouche (IPCM) et en noir le PCM est sous forme mono-couche. b) Nombre maximum de cycles SET-RESET de la PCRAM en fonction de l'épaisseur du PCM pour un PCM multicouche (IPCM) et pour un PCM mono-couche [32].

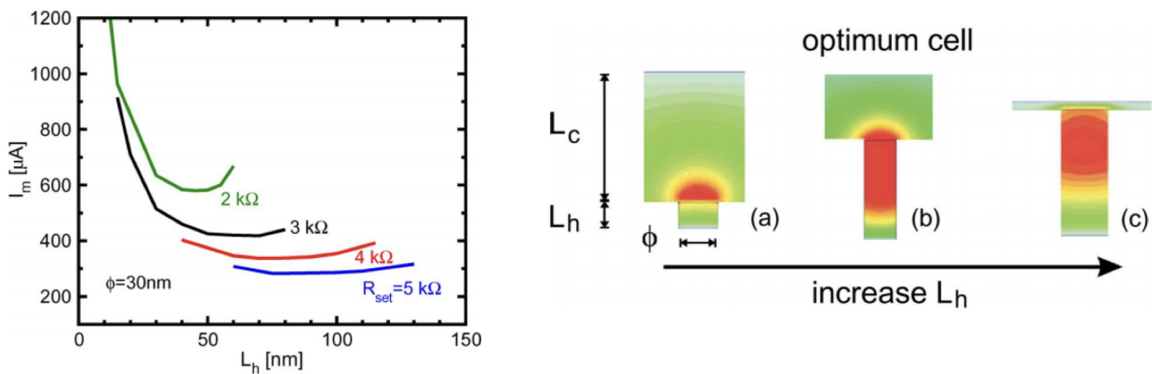


FIGURE 1.13 – À gauche, le courant RESET ( $I_m$ ) est reporté en fonction de la longueur de l'élément chauffant ( $L_h$ ) pour un diamètre fixe de 30 nm et pour différentes résistances électriques du PCM définies en faisant varier l'épaisseur de ce dernier ( $L_c$ ). À droite, les champs de températures sont illustrés pour différentes géométrie de PCRAM en configuration « mushroom » [9].

de GeSbTe nettement plus courts. Les alliages de GeSbTe sont donc ceux ayant été retenus pour le développement technologique des PCRAM, plus précisément les compositions stoechiométrique Ge<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> et Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Les stœchiométries des alliages de GeSbTe peuvent être toutes reportées sur une même figure à l'aide de ce que l'on appelle un diagramme ternaire. Le diagramme ternaire du GeSbTe est reporté sur la Fig. 1.15 [46, 47]. Sur cette même figure, les températures de cristallisation ainsi que la résistance électrique en fonction des stœchiométries sont également reportées. Il est ainsi possible d'observer que le choix de l'alliage utilisé en tant que PCM est dépendant de la température de cristallisation souhaitée ainsi que les propriétés électrique souhaitées. Le Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> est le système étudié dans le cadre nos travaux car il est le plus stable et possède des variations de résistivité électrique (et thermique) très marquées lors des transitions de phase amorphe/cristallin [48]. En plus de sa grande vitesse de transition, l'alliage de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> permet d'effectuer un grand nombre de cycles [27].

Depuis le début des années 2000, de nombreuses améliorations ont été réalisées autour de l'alliage de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> afin d'améliorer ses propriétés thermiques et électriques. En effet, l'étude d'alliages de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>

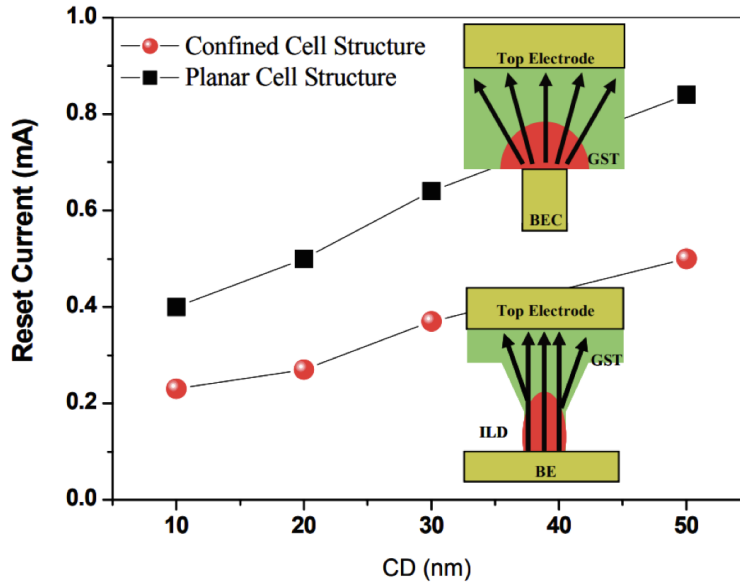


FIGURE 1.14 – Comparaison du courant RESET pour différents types de contact entre l’élément chauffant et le PCM [39].

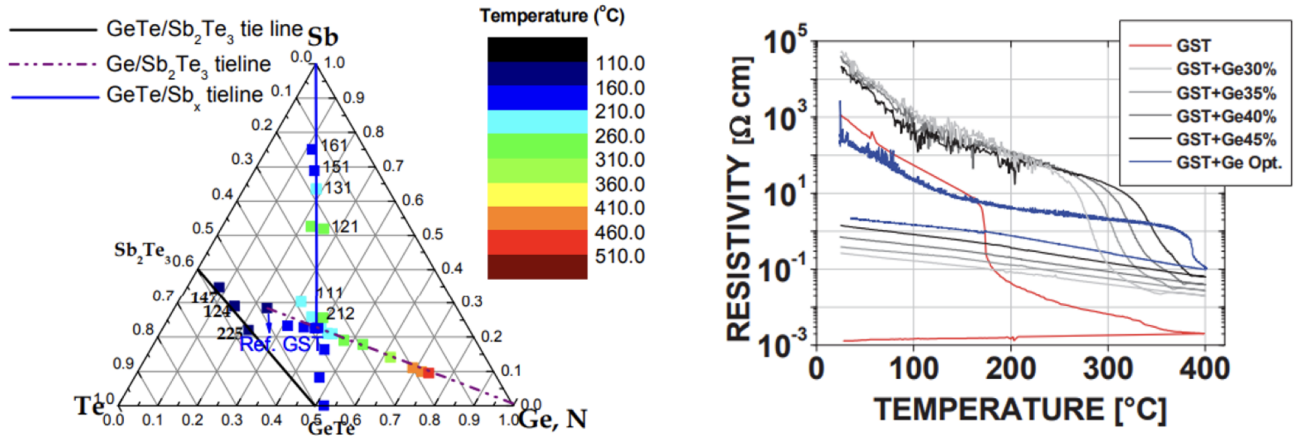


FIGURE 1.15 – À gauche, la température de cristallisation en fonction des stoechiométrie de l’alliage de GeSbTe est reportée [47]. À droite, la résistance électrique de l’alliage de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  est reportée en fonction de la température et de différents types de dopage [46].

dopés avec des éléments légers (C, N, O ou Si) [49, 50, 51, 52, 53] ou même dopés avec des atomes déjà présents dans l’alliage (comme le Ge) [54, 46] a révélé une meilleure rétention des données ainsi qu’une réduction du courant RESET [55, 56]. Ces dopages, en plus d’augmenter la résistance électrique [46], augmentent également la température de cristallisation [57], ce qui permettrait aux PCRAM de travailler dans des environnements à plus hautes températures sans prendre le risque de corrompre les données sauvegardées. Des phénomènes de ségrégation ont été observés dans les alliages de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopés au Ge (GeGST), notamment une phase de SbTe et une phase Ge [58, 59]. Ce phénomène indésirable n’est en réalité pas complètement néfaste au bon fonctionnement de la PCRAM. En effet, il a été montré qu’après ségrégation, la cellule de PCM présente une augmentation en endurance, ce qui renforce le choix du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  comme alliage candidat [60].



Afin de tirer davantage parti des propriétés du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , et comme expliqué sous-section précédente, ce dernier a commencé à être incorporé dans des systèmes multicouches (MLS) [32, 33, 34, 35, 36]. Avoir plusieurs couches de PCM, en plus de pouvoir guider le mouvement des atomes, permet de réduire la diffusion de la chaleur puisque les phonons font face à de nouveaux obstacles aux interfaces. De plus, implémenter le PCM sous forme de MLS permet encore une fois d'augmenter la température de cristallisation grâce à une contrainte de compression exercée par les couches entre-elles. En plus d'un changement de propriétés thermiques, il a été montré que la différence de résistivité électrique entre la phase amorphe/cristalline est beaucoup plus importante dans le cas d'un MLS que d'un système monocouche [57]. Une augmentation de la différence des caractéristiques électriques et thermiques entre les phases amorphes et cristallines permet une meilleure lecture des données.

### 1.3 La caractérisation thermique des PCRAM pour l'innovation

De nombreux progrès ont été réalisés concernant les PCRAM et le choix des alliages permettant de satisfaire les besoins industriels illustrés dans l'introduction de ce chapitre. Cependant, certains de ces verrous technologiques persistent. En effet, l'opération RESET visant à liquéfier le PCM suivie d'une trempe (afin de rendre le PCM amorphe) est une opération toujours très coûteuse en énergie. De plus, les températures de cristallisation des alliages de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , en fonction de leur dopage, ont des températures de cristallisation d'environ 130-180°C ce qui est trop faible pour des applications censées fonctionner autour de 165°C sans perte de données.

#### 1.3.1 Propriétés thermiques des alliages candidats

Comme expliqué précédemment, la caractérisation thermique des différents alliages de PCM a historiquement été une clef de voute pour l'innovation des PCRAM. En effet, trois des points centraux dans le choix des PCM sont : la température de cristallisation, la vitesse de cristallisation ainsi que le contraste entre les propriétés thermiques de la phase amorphe et de la phase cristalline. Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés à la différence des propriétés entre les deux phases ainsi qu'à la température de cristallisation. Il est impossible avec le matériel disponible au sein de notre laboratoire d'estimer expérimentalement la vitesse de cristallisation des alliages.

Comme illustré sur la Fig. 1.16, l'innovation sur les alliages de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a permis de mettre au point des matériaux possédant des caractéristiques assez différentes. Les mesures reportées sur la Fig. 1.16 seront abordées avec un plus grand détail dans le chapitre 4 et sont ici montrées en tant qu'illustration. Nous pouvons remarquer que le GST possède une température de cristallisation beaucoup plus faible que le GGST mais possède par contre une différence de conductivité thermique entre la phase amorphe/cristalline nettement supérieure à celle du GGST. Cette température de cristallisation à plus faible température couplée à une conductivité thermique trop élevée en phase cristalline font du GST un moins bon candidat que le GGST. Le MLS (dénomé SR comme « super-réseau » sur la Fig. 1.16), possède lui une température de cristallisation plus élevée que celle du GST mais possède un contraste au niveau de ses propriétés plus faibles que le GST et le GGST. Un facteur 2 est tout de même présent pour les propriétés thermiques (c.f. Fig. 1.16) et un facteur 1000 est présent pour les propriétés électriques (c.f. Fig. 1.17), ce qui est suffisant pour la lecture des données.

Nous avons pu voir à l'aide de ces deux graphiques l'importance d'un aspect de la caractérisation thermique des PCM. Un autre exemple illustrant l'importance des propriétés du PCM sur le fonctionnement de la PCRAM est donné sur la Fig. 1.18 [61]. En effet, lors d'une simulation des champs de température lors de l'opération RESET pour différents alliages de PCM, il a été montré que les propriétés de ces derniers avaient une forte influence sur l'allure du champ de température. Cependant, d'autres aspects, tout aussi importants, sont pilotés par la thermique et nécessitent autant d'attention (si ce n'est plus dans certains cas). C'est ce processus itératif de comparaison des propriétés thermiques et de températures de cristallisation qui a permis aux PCRAM

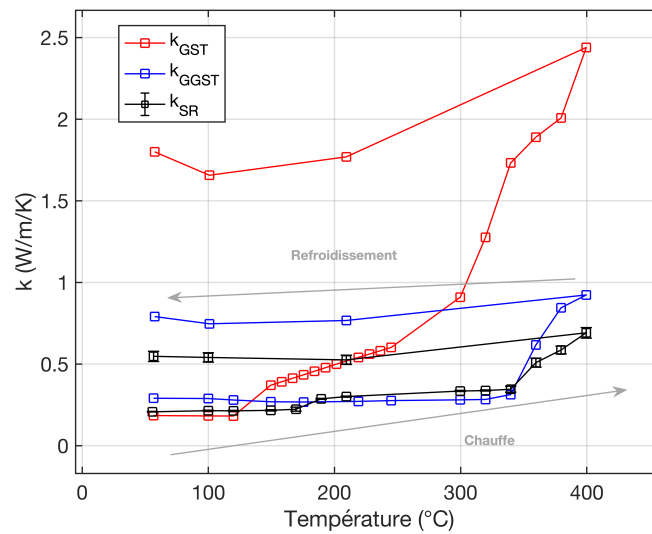


FIGURE 1.16 – Conductivité thermique de l’alliage de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST), de l’alliage de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé en Ge (GGST) et d’un MLS de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé en Ge (SR) en fonction de la température.

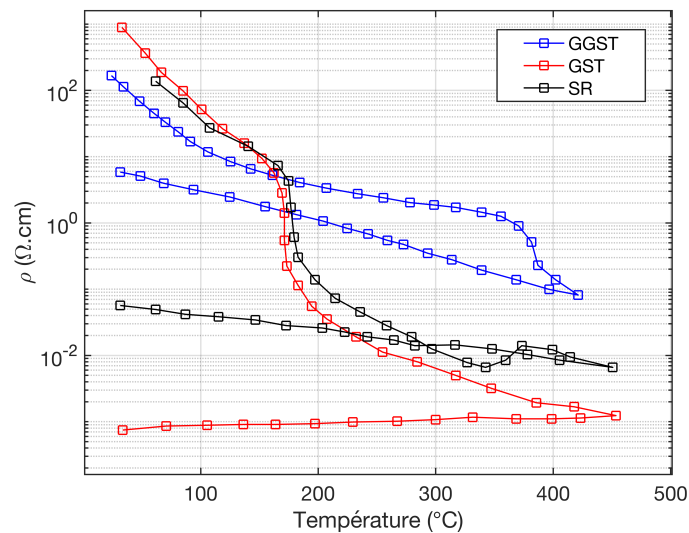


FIGURE 1.17 – Conductivité électrique de l’alliage de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST), de l’alliage de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé en Ge (GGST) et d’un MLS de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé en Ge (SR) en fonction de la température.

d’améliorer leur rétention de données.

### 1.3.2 Miniaturisation et effets de diaphonie

Au fur et à mesure de la miniaturisation des PCM, jusqu’à l’ordre de quelques nanomètres, il a fallu s’assurer que des effets de diaphonie (ou « cross-talk » en anglais) ne viennent pas perturber le bon fonctionnement des PCRAM [62, 63]. En effet, en diminuant la taille des cellules PCRAM, il faut s’assurer que la chaleur fournie au PCM ne vienne pas perturber le fonctionnement de la cellule voisine ou bien même corrompre les données sauvegardées. En effet, comme l’illustre la Fig. 1.19, il arrive parfois les cellules de PCRAM influent sur leurs voisines. Ce phénomène se produit lorsque la zone de chauffe, et par conséquent la région de stockage de l’information, est grande devant la taille d’une cellule de PCRAM. Ceci est le symptôme d’une miniaturisation

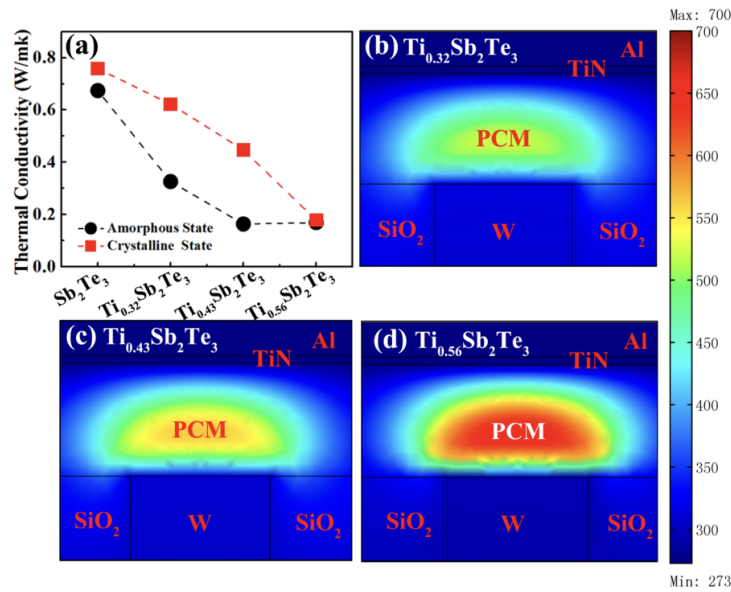


FIGURE 1.18 – (a) Comparaison des valeurs de conductivités thermiques du  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  pur et dopé avec différentes concentrations de Ti. Champs de température simulés lors de l’opération RESET pour (b)  $\text{Ti}_{0,32}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (c)  $\text{Ti}_{0,43}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (d)  $\text{Ti}_{0,56}\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [61].

pour laquelle : soit les propriétés thermiques du PCM (ou des matériaux environnants) ne sont pas maîtrisées, soit la quantité d’énergie fournie n’est pas maîtrisée. Afin d’éviter ces phénomènes de « cross-talk », il est nécessaire d’avoir une très bonne connaissance des PCM afin de pouvoir déterminer, pour une quantité d’énergie fournie précise, quelle sera la taille de la zone de diffusion de la chaleur. Une illustration de cet effet de diaphonie dans une PCRAM en condition réelle est reportée sur la Fig. 1.20 [64].

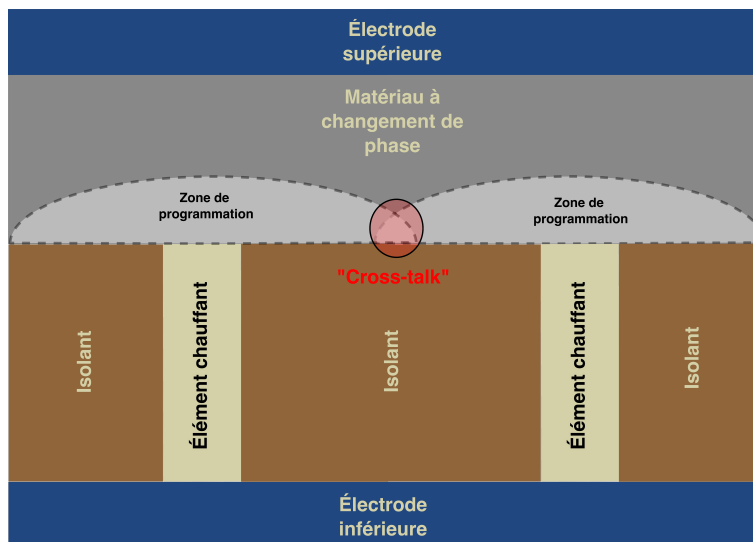


FIGURE 1.19 – Illustration de l’effet de diaphonie (« cross-talk » en anglais) pour deux cellules de PCRAM.

Ceci illustre en partie pourquoi le choix du PCM se tourne vers des alliages de faible conductivité thermique. En effet, une faible conductivité thermique permet un meilleur confinement de la chaleur, ce qui permet in-fine de limiter les pertes d’énergie dans les éléments environnants tout en évitant les phénomènes de « cross-talk ».

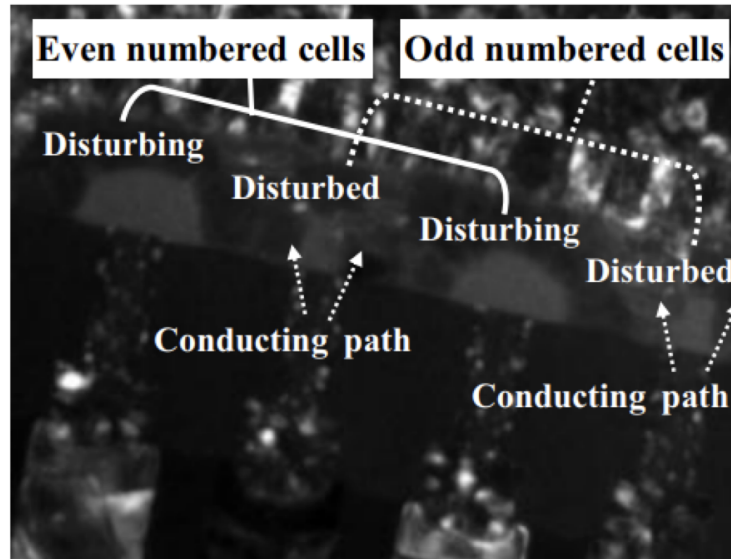


FIGURE 1.20 – Caractérisation du volume de PCM impacté lors de l’opération RESET pour 3 cellules adjacentes. Il est montré que les cellules parasitent le bon fonctionnement de leur voisines [64].

### 1.3.3 Interfaces entre les éléments

Dans la configuration « mushroom », de nombreuses interfaces entre les éléments ont besoin d’être caractérisées précisément afin d’assurer un bon fonctionnement de la PCRAM (c.f. Fig. 1.21). En effet, il a été montré que les interfaces présentes dans le dispositif PCRAM ont autant d’influence sur le transfert de chaleur que la conductivité thermique du PCM [62, 65, 66, 33]. Comme illustré sur la Fig. 1.22 [8], seulement 1% de la puissance est utilisée pour cristalliser le PCM. Le reste de l’énergie est dissipé sous forme de pertes thermiques dans les autres éléments. C’est pourquoi la caractérisation thermique des résistances de contact est un point crucial dans le développement des PCRAM. Par exemple, si nous reprenons les Fig. 1.21 et Fig. 1.22, nous pouvons remarquer que plusieurs de ces interfaces vont jouer un rôle dans l’efficacité de ce dernier à chauffer le PCM. Par exemple, afin de confiner du mieux possible la chaleur, et dans le but d’éviter les pertes et de limiter les effets « cross-talk », il est nécessaire que la résistance thermique d’interface entre l’élément chauffant et l’isolant soit la plus élevée possible afin de freiner la diffusion de la chaleur par conduction sur les cotés. Le cas contraire, de l’énergie se transforme en pertes et les coûts des opérations SET et RESET augmentent. Parmi les interfaces d’intérêt, il y a évidemment celles composant le PCM (dans le cas où le PCM est un MLS). En effet, comme illustré sur la Fig. 1.23 [32], nous pouvons facilement imaginer que la zone de chauffe (et donc de cristallisation) est sensible à la valeur des résistances thermiques d’interface au sein du MLS lui-même. Un autre exemple mettant en avant l’influence des résistances thermiques d’interface entre les éléments est reportée sur la Fig. 1.24 [67]. À l’aide de cette simulation, nous pouvons remarquer que l’apparition d’une résistance thermique de contact permet (pour une même puissance) une élévation en température supérieure par rapport à celle où aucune résistance de thermique de contact n’a été considérée. Nous verrons dans le chapitre traitant des résultats expérimentaux, que la contribution de ces dernières est non négligeable.

## 1.4 Propriétés ciblées pendant le travail de thèse

Maintenant que nous avons illustré l’importance de la thermique dans le fonctionnement des mémoires à changement de phase non volatiles, il est important de lister les aspects qui ont été abordés durant ce travail de thèse. Durant ces trois années, nous nous sommes principalement intéressés à la caractérisation de

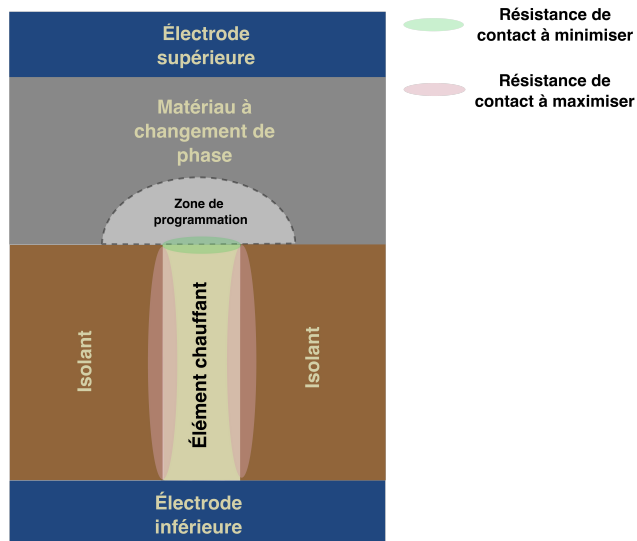


FIGURE 1.21 – Résistances thermiques de contact présentes dans le système PCRAM pour la configuration « mushroom ».

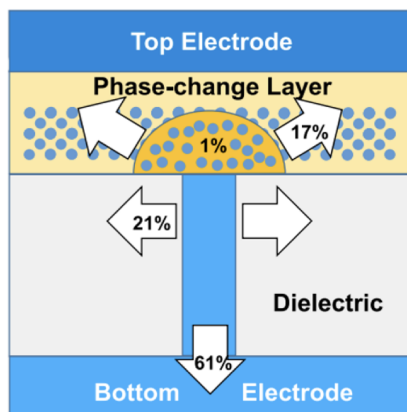


FIGURE 1.22 – Schéma d’une PCRAM dans la configuration « mushroom ». Les flèches indiquent les pertes thermiques en pour-cent depuis l’élément chauffant. Il est possible de remarquer que seul 1% de la puissance fournie sert à changer la phase du PCM [8].

la conductivité thermique (et conductivité thermique équivalente dans le cas de MLS) des PCM ainsi qu’à la caractérisation des interfaces présentes usuellement dans les PCRAM. Comme expliqué plus tôt, les alliages les plus prometteurs pour les PCM sont les alliages de GST ainsi que de GGST. Ces deux alliages ont déjà vu leur conductivité thermique être caractérisée [57, 68], cependant leur assemblage sous forme de MLS n’avait jamais été lui caractérisé. C’est cet assemblage sous forme de MLS que nous avons pu caractériser.

De plus, comme l’élément utilisé pour chauffer le PCM par effet Joule étant très souvent du TiN, nous avons également eu pour but de caractériser l’interface entre le TiN et le GGST. La caractérisation de cette interface revient à caractériser l’interface élément chauffant/PCM illustrée en Fig. 1.21. Dans le même esprit, l’élément isolant étant souvent du SiN nous avons eu à caractériser la résistance thermique d’interface entre le SiN et le TiN.

En plus des éléments ciblés décrits ci-dessous, d’autres problématiques sont rentrées en jeu lors de la mise en place de la méthode visant à réaliser ces mesures (plus de détails au chapitre 2 et au chapitre 4) et nous

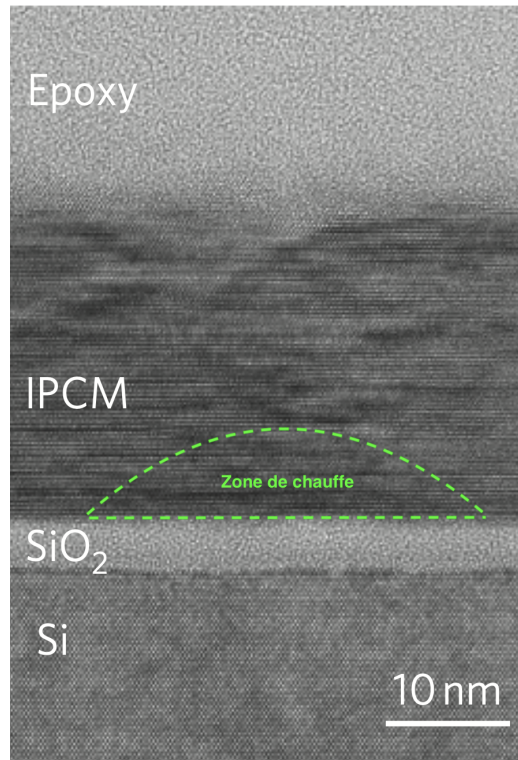


FIGURE 1.23 – Image TEM haute résolution d’un PCM sous forme de multicouche (IPCM) [32] sur laquelle une zone de chauffe hypothétique par effet Joule est représentée.

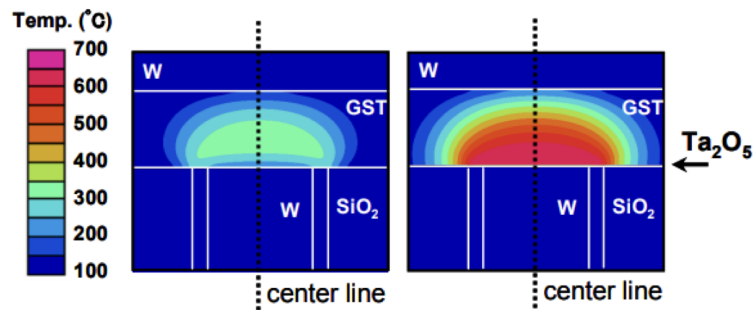


FIGURE 1.24 – Comparaison des champs de température avec (à droite) et sans (à gauche) résistance thermique d’interface entre l’élément chauffant et le PCM [67].

ont conduit à estimer d’autres résistances d’interface entre les couches, notamment la résistance thermique d’interface entre le Pt/TiN. D’autres phénomènes inattendus ont pu être observés, comme par exemple une forte influence de la rampe de température et des épaisseurs sur la dynamique de cristallisation.

De manière un peu plus exhaustive et afin de récapituler, le but de ces travaux étaient de :

- Caractériser la conductivité thermique équivalente de MLS GGST/GST
- Estimer la résistance thermique d’interface entre GGST/GST
- Estimer la résistance thermique d’interface entre GGST/TiN

Et, au final, ils ont permis de :

- Caractériser la conductivité thermique équivalente de MLS GGST/GST
- Estimer la résistance thermique d'interface entre GGST/GST
- Estimer la résistance thermique d'interface entre GGST/TiN
- Estimer la résistance thermique d'interface entre Pt/TiN
- Mettre en évidence l'influence de la rampe de température sur la dynamique de cristallisation
- Mettre en évidence l'influence des épaisseurs des couches du MLS sur la dynamique de cristallisation
- Mettre en évidence l'influence d'une contrainte de compression sur la dynamique de cristallisation

## 1.5 Conclusion

En premier lieu nous avons abordé un historique des technologies de stockage de mémoire non volatiles, permettant de mettre en avant une course à la miniaturisation couplée à une réduction des coûts de production. Plusieurs technologies de stockage de données non volatiles et volatiles ont été abordées et comparées. À la suite de cette comparaison, l'intérêt des mémoires à changement de phase a été mis en avant couplée à une explication de leur fonctionnement électrique. Il a été plus précisément expliqué que les mémoires fonctionnent en trois étapes, une étape d'écriture SET, une étape de réinitialisation RESET (la plus coûteuse) et une étape de lecture. Les mémoires à changement de phase se basant sur des changements de structure atomique, une définition des phases atomiques ainsi que leur schématisation a également été abordée.

Nous avons ensuite effectué un historique des alliages candidats pour les mémoires à changement de phase ainsi que leurs améliorations au cours de ces 20 dernières années. L'influence du dopage sur les températures de changement de phase ainsi que l'efficacité de la rétention de données a été soulignée. Il en va de même pour le passage de structure mono-couche vers des structures multicouches qui ont permis d'améliorer le fonctionnement des mémoires à changement de phase.

Pour finir, nous avons mis en avant l'importance de la thermique dans le fonctionnement de ces mémoires. En effet, de nombreux phénomènes thermiques pilotent ces dispositifs technologiques. Les paramètres thermiques les plus importants pour les mémoires à changement de phase dans la configuration « mushroom » ont été listés. Parmi cette liste, nous avons abordé les paramètres ciblés dans le cadre de ces travaux de thèse et ceux que nous avons au final pu identifier.

## Abréviations

EES	Systèmes électroniques intelligents
IoT	Internet des objets
MLS	Système multicouche
PCM	Matériau à changement de phase
PCRAM	Phase Change Random Acces Memomry





## Chapitre 2

# Méthodes d'investigation des couches minces

### 2.1 Introduction

Les mémoires à changement de phase (PCRAM) étant des éléments technologiques appartenant à la micro-électronique, il est indispensable d'utiliser des méthodes adaptées aux dimensions des constituants (échelle sub-micronique) ainsi qu'à leurs températures de travail (de l'ambiante à 600°C). Les dispositifs de mémoires à changement de phase, comme représentés par exemple sur la Fig. 2.1 avec la configuration « mushroom » [28, 27], sont des dispositifs ayant des géométries complexes, de ce fait la caractérisation de ces derniers n'est pas triviale. Il est important de noter également que les PCRAM sont des dispositifs de quelques microns de largeur pour quelques nanomètres d'épaisseur. Afin d'améliorer le fonctionnement thermique des PCRAM, certains paramètres ont besoin d'être étudiés avec précision. C'est le cas des propriétés thermiques du matériau à changement de phase (PCM), des propriétés thermiques de l'élément chauffant ainsi que la résistance de contact entre élément chauffant/PCM et la résistance de contact entre élément chauffant/isolant. Afin de faciliter l'étude de ces paramètres, des échantillons multicouches reproduisant les différentes interfaces et intégrant les mêmes matériaux ont été mis au point. Par exemple, l'élément chauffant est souvent constitué de TiN et l'isolant est souvent un diélectrique en SiN ou SiO<sub>2</sub>. Ainsi, des échantillons, comme celui illustré sur la Fig. 2.2, ont été fabriqués permettant de reproduire l'interface TiN/SiN tout en donnant l'opportunité de caractériser également le SiN. Nous pouvons imaginer une multitude d'échantillons permettant de simuler différents paramètres que ceux illustrés sur la Fig. 2.2 (c.f. sous-section 4.1). Tous les échantillons fabriqués sont systématiquement déposés sur un substrat de Si de quelques centimètres de largeur et recouverts d'un transducteur optique-à-thermique en Pt. Cette géométrie moins complexe et ce changement d'échelle permet une caractérisation et une modélisation beaucoup plus simple. Il est important de souligner que d'autres matériaux pour le substrat et le transducteur auraient pu être utilisés afin d'étudier encore d'autres configurations. La nécessité d'utiliser un transducteur optique à thermique ainsi qu'un substrat est discutée dans la suite de ce chapitre.

La littérature est riche de nombreuses méthodes de caractérisation thermique reposant sur l'étude dans le domaine temporel ou fréquentiel des phénomènes transitoires. Parmi les techniques les plus utilisées, nous avons la technique  $3\omega$  [69, 70] qui est une méthode de mesure avec contact permettant la mesure de la température absolue et du flux de chaleur. Cette méthode est particulièrement adaptée aux mesures à faible température, cependant elle possède un inconvénient majeur : la mesure de température et de flux se fait à travers la mesure d'un courant électrique, ce qui nécessite le dépôt d'une piste spéciale à la surface du matériau. La microscopie thermique à balayage (SThM)[71] est une autre technique de contact quant à elle permettant d'obtenir des résolutions spatiales de quelques nanomètres. Concernant les mesures « haute température », les méthodes pho-

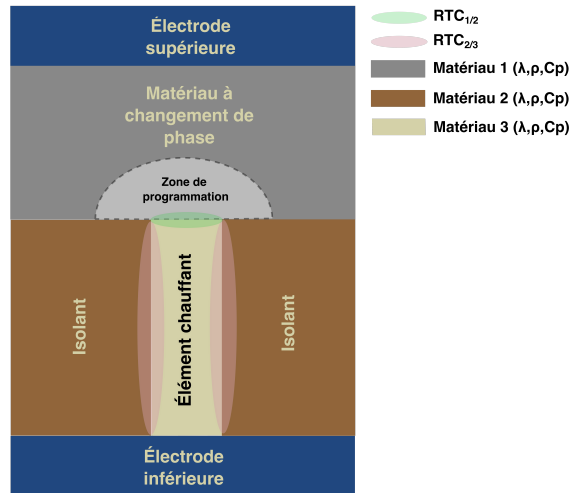


FIGURE 2.1 – Mémoire à changement de phase en configuration « mushroom ».

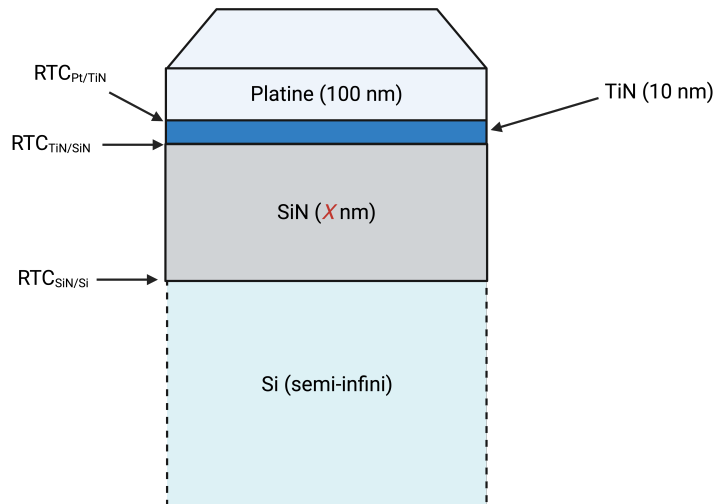


FIGURE 2.2 – Échantillon fabriqué dans le but de reproduire la résistance thermique de contact  $RTC_{TiN/SiN}$  entre l'élément chauffant (TiN) et le matériau isolant (SiN). Une telle configuration permet également de déterminer la conductivité thermique  $\lambda_{SiN}$  du SiN.

tothermiques sont particulièrement efficaces. La thermorélectance dans le visible (VIS) [72, 73, 74, 75, 76, 77] et la radiométrie photothermique infrarouge (IR) [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85] font partie de ces méthodes et permettent la mesure des variations relatives de températures et de flux. La mesure des variations relatives permet de se débarrasser de la tâche parfois difficile qu'est la calibration des détecteurs et des sources d'excitation, et ainsi de réduire potentiellement les sources d'erreur. Parmi les méthodes de radiométrie photothermique, il est important de noter qu'il existe deux « familles » de méthodes : les méthodes modulées (résolues dans l'espace de Laplace/Fourier), comme par exemple la radiométrie photothermique modulée (MPTR), et les méthodes temporelles (proches des méthodes flash), comme par exemple la radiométrie photothermique périodique pulsée (PPTR). Ces deux familles de méthodes mesurent toutes deux l'émission propre d'un échantillon à la suite d'une perturbation thermique.

La longueur caractéristique de diffusion  $l$  de la chaleur en fonction de la résolution temporelle du dispositif

expérimental  $\tau = 1/f$  (proportionnelle à la fréquence d'excitation  $f$ ) peut être exprimée par :

$$l = \sqrt{\frac{\alpha\tau}{\pi}} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \tag{2.1}$$

A titre d'exemple, considérons une diffusivité proche de celle du silicium ( $\sim 9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et une diffusivité proche de celle du SiN ( $\sim 6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), les longueurs caractéristiques de diffusion  $l$  pour les deux matériaux et pour différentes méthodes sont reportées dans le Tableau 2.1. Nous pouvons remarquer, qu'en fonction des propriétés thermiques et pour une même technique, la longueur caractéristique de diffusion  $l$  peut varier significativement.

Méthode	$\tau$ (s)	$l$ (m) (Si/SiN)	Phénomène mesuré	Contact
$3\omega$	$10^{-5}$	$10^{-5} / 10^{-6}$	Résistance électrique temporelle	OUI
Radiométrie photothermique modulée (MPTR)	$10^{-6}$	$10^{-6} / 10^{-7}$	Déphasage émission propre IR	NON
Radiométrie photothermique pulsée périodique (PPTR)	$10^{-9}$	$10^{-7} / 10^{-8}$	Émission propre IR temporelle	NON
Thermoréfectance visible	$10^{-12}$	$10^{-9} / 10^{-8}$	Variation de réflectivité temporelle	NON

TABLE 2.1 – Tableau illustrant les différentes longueurs caractéristiques de diffusion  $l$  en fonction des dispositifs de métrologie.

Les méthodes de mesure à basses fréquences (MPTR) seront plus sensibles à la résistance thermique totale ( $RTH \sim e/\lambda$ ) de la couche. En effet, la profondeur de pénétration de la chaleur est très grande comparée à l'épaisseur des couches de l'échantillon et le signal expérimental mesuré est généralement d'une plus grande intensité qu'à hautes fréquences (comme nous le verrons dans une section suivante). Cependant, les méthodes travaillant à hautes fréquences (PPTR) sont plus efficaces pour discriminer la résistance thermique de contact ( $RTC$ ) entre deux couches sub-micronique, comme illustré en Fig. 2.3. Il est ainsi judicieux d'utiliser des méthodes de mesure à plus basses fréquences et les croiser avec des mesures réalisées à plus hautes fréquences. Dans le cadre du travail présenté, des mesures réalisées via MPTR et via PPTR ont été nécessaires à la bonne caractérisation des assemblages utilisés dans les PCRAM.

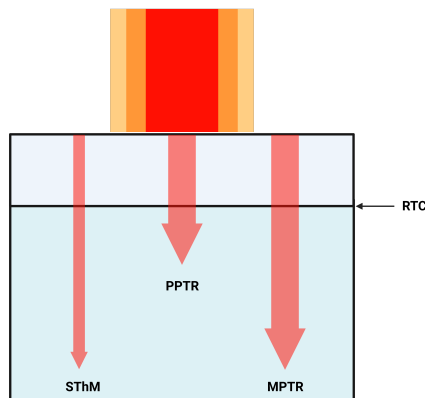


FIGURE 2.3 – Illustration des différentes échelles sondées pour différentes méthodes de caractérisation thermique des couches minces en fonction de la longueur caractéristique de diffusion  $l$ .

Il est aussi important de corréliser les propriétés thermiques identifiées avec l'évolution structurale possible de la matière lors du traitement thermique. C'est pourquoi, des méthodes d'analyse structurales, chimiques et optiques ont également été réalisées afin de contrôler la qualité des dépôts et surveiller l'évolution de ces derniers avec les changements de phase et la montée en température. La méthode de spectrométrie de masse à temps de vol pour les ions secondaires ou « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry » (ToF-SIMS) a été

employée pour obtenir la répartition des atomes en fonction de la profondeur dans l'échantillon, et ainsi mettre en évidence une potentielle migration d'atomes dans et entre les couches. La spectroscopie Raman, quant à elle, a été utilisée pour étudier les liaisons entre les atomes dans le plan et ainsi nous renseigner sur l'état cristallin de la matière. En complément, deux techniques de microscopie électronique ont été employées afin d'obtenir des images des alliages PCRAM afin, encore une fois, de vérifier la qualité de déposition ainsi que leur intégrité après traitement thermique. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB ou « SEM » en anglais) et de la microscopie électronique en transmission (MET ou « TEM » en anglais).

Dans ce chapitre, le principe général de la radiométrie photothermique sera abordé dans un premier temps. Ensuite, une description exhaustive des dispositifs expérimentaux MPTR et PPTR sera donnée avec leurs limites et les précautions expérimentales à considérer. Finalement, les méthodes d'investigation de l'état de la matière seront enfin explicitées plus en détail.

## 2.2 Principe de la radiométrie photothermique

La radiométrie photothermique est une méthode de caractérisation thermique sans contact basée sur la mesure de l'émission propre d'un échantillon suite à une excitation thermique. La radiométrie photothermique a été abordée pour la première fois par Cowan [86] et développée par Nordal en 1979 [80]. Les excitations thermiques peuvent être diverses : périodiques modulées [80, 82], impulsives [87], périodiques impulsives [84, 85] ou aléatoires [88]. Concernant, la distribution spatiale elles sont généralement uniformes ou Gaussiennes car basées sur l'utilisation de lasers filtrés ou non.

### 2.2.1 Perturbation d'un corps au repos

Considérons un rayonnement d'excitation absorbé par un matériau opaque de température de surface initiale  $T_0$  et d'émissivité  $\epsilon$  comme représenté sur la Fig. 2.4 (une discussion sur la notion d'opacité d'un matériau est abordée dans la sous-section 2.6). Le rayonnement incident, lors de son absorption, va provoquer une élévation de température  $\Delta T$  et par conséquent provoquer une variation d'émittance  $\Delta M$  de l'échantillon. En effet, la loi de Stefan-Boltzmann stipule que le rayonnement thermique émis par un objet est fonction de sa température de surface  $T$ . Pour l'état initial, elle s'exprime, pour l'échantillon en régime stationnaire, telle que :

$$M = \epsilon \sigma T_0^4 \quad (2.2)$$

où  $M$  est l'émittance,  $\sigma \approx 5,670374 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-4}$  est la constante de Stefan-Boltzmann et  $\epsilon$  est l'émissivité. Si l'échantillon est perturbé, alors la température  $T$  devient :

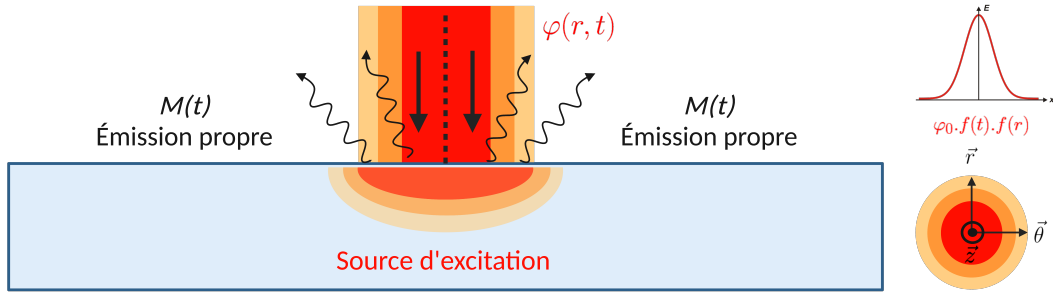
$$T(t) = T_0 + \Delta T(t) \quad (2.3)$$

Ce qui implique une variation d'émittance :

$$M(t) = M_0 + \Delta M(t) = \epsilon \sigma (T_0 + \Delta T(t))^4 \quad (2.4)$$

### 2.2.2 Mesure de la variation de température

La radiométrie photothermique est basée sur la mesure du rayonnement IR émis par la surface excitée à l'aide d'un détecteur IR. Ce que nous mesurons à l'aide d'un détecteur IR est un voltage proportionnel au flux reçu par le détecteur, lui même proportionnel à l'émittance du matériau excité. Ainsi, pour mesurer la température absolue de surface il faudrait connaître l'émissivité  $\epsilon$  et calibrer notre détecteur afin d'obtenir une


 FIGURE 2.4 – Schématisation d'un corps à l'équilibre perturbé par une source incidente  $\varphi(r, t)$ .

relation  $V \longleftrightarrow W \cdot m^{-2} \longleftrightarrow T$ . C'est pourquoi, comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, il est parfois pertinent de s'intéresser aux variations relatives de températures entre l'état initial et l'état perturbé plutôt qu'à la température absolue. Pour de petites variations de température (quelques Kelvin), la variation d'émittance liée à la perturbation est directement proportionnelle à la variation de température de l'échantillon. En effet, si nous appliquons un développement de Taylor à la relation (2.4), il vient pour le premier ordre :

$$\Delta M(t) \approx 4\epsilon\sigma T_0^3 \Delta T(t) \quad (2.5)$$

Il est donc mis en évidence que :

$$\Delta M(t) \propto \Delta T(t) \quad (2.6)$$

C'est pourquoi, lors d'expériences en radiométrie photothermique, la source d'excitation est choisie de manière à ne pas engendrer une élévation de température trop importante. De cette manière, la variation de Volts directement donnée par le détecteur IR peut être perçue comme la variation de température dans une unité arbitraire. Si une étape de calibration n'a pas été réalisée (la relation entre Volts et Kelvin est inconnue), comme expliqué dans le prochain chapitre, il faudra normaliser ce thermogramme par une valeur de référence.

### Sollicitation périodique

Si nous avons une sollicitation  $\phi$  de la forme :

$$\phi(t) = \phi_0 \cos(2\pi ft) \quad (2.7)$$

La réponse de l'échantillon sera de la forme :

$$\Delta T(t) = A \cos(2\pi ft + \Phi) \quad (2.8)$$

où  $\Phi$  est le déphasage entre l'excitation et la réponse de l'échantillon. Dans ce cadre, l'identification des propriétés thermiques se fait par la mesure de la phase à l'aide d'une détection synchrone avec la source comme référence.

### Quantification de l'erreur liée à l'hypothèse des petites variations

Afin d'obtenir un ordre de grandeur de l'erreur commise si la variation  $\Delta T$  est supérieure à quelques Kelvin, et si nous considérons que les propriétés thermophysiques ne varient pas durant l'expérience, nous pouvons étudier le ratio  $R$  entre l'expression de  $\Delta M$  sans développement de Taylor et son expression avec développement de Taylor. Dans un premier temps, développons  $M$  :

$$M = \sigma\epsilon (T_0^4 + 4T_0^3 \Delta T + 6T_0^2 \Delta T^2 + 4T_0 \Delta T^3 + \Delta T^4) \quad (2.9)$$

Ce qui peut être réécrit tel que :

$$M = \underbrace{\sigma \epsilon T_0^4}_{M_0} + \sigma \epsilon \underbrace{(4T_0^3 \Delta T + 6T_0^2 \Delta T^2 + 4T_0 \Delta T^3 + \Delta T^4)}_{\Delta M} \quad (2.10)$$

Ainsi, en comparant seulement les différentes expressions de  $\Delta M$ , nous obtenons :

$$R = \frac{4T_0^3 \Delta T + 6T_0^2 \Delta T^2 + 4T_0 \Delta T^3 + \Delta T^4}{4T_0^3 \Delta T} \quad (2.11)$$

$$R = \frac{4T_0^3 \Delta T}{4T_0^3 \Delta T} + \frac{6T_0^2 \Delta T^2}{4T_0^3 \Delta T} + \frac{4T_0 \Delta T^3}{4T_0^3 \Delta T} + \frac{\Delta T^4}{4T_0^3 \Delta T} \quad (2.12)$$

$$R = 1 + \frac{3}{2} \frac{\Delta T}{T_0} + \frac{\Delta T^2}{T_0^2} + \frac{1}{4} \frac{\Delta T^3}{T_0^3} \quad (2.13)$$

Si nous nous intéressons à la variation relative  $R'$  (en pour-cent) de  $R$ , alors :

$$R = 100 \left( \frac{3}{2} \frac{\Delta T}{T_0} + \frac{\Delta T^2}{T_0^2} + \frac{1}{4} \frac{\Delta T^3}{T_0^3} \right) \quad (2.14)$$

Sur la Fig. 2.5 est reporté le tracé de  $R'$  pour les paramètres du Tableau 2.2, nous pouvons remarquer que pour une variation de température inférieure à 5 K, l'erreur commise sur l'amplitude est inférieure à 2%. En pratique la source d'excitation induit une augmentation en température autour de 3-5K selon les matériaux, ce qui est acceptable pour considérer l'hypothèse des petites variations. Il est également très important de noter que la phase n'est pas perturbée par cette approximation. En effet, les différentes valeurs de  $R'$  ont parfaitement la forme d'un cosinus et sont en phase, ce qui veut dire que l'expression au numérateur et au dénominateur pour calculer  $R$  ont la même période et la même phase. Le cas contraire,  $R$  serait déformé ou bien les différentes courbes ne seraient pas en phase.

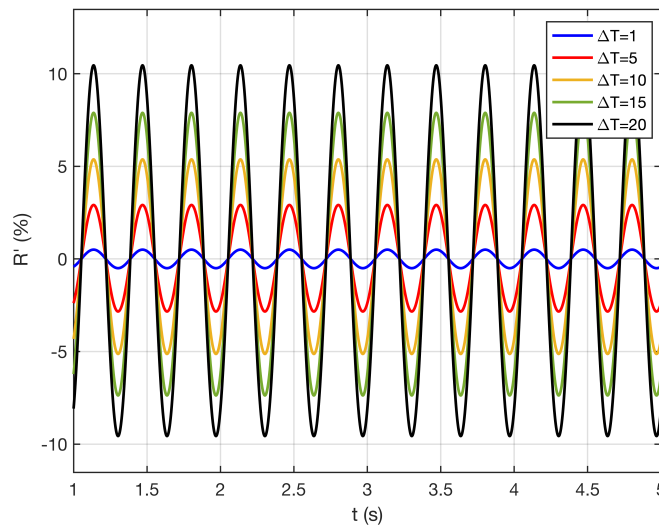


FIGURE 2.5 – Tracés de  $R$  pour différentes élévations de température induites par la source d'excitation.

$f$ (Hz)	$\Phi$ (rad)	$T_0$ (K)	$A$ (K)
3	10	300	[1; 5; 10; 15; 20]

 TABLE 2.2 – Paramètres utilisés pour le calcul de  $R$  à partir des relations 2.11 et 2.8.

## 2.3 La radiométrie photothermique périodique modulée (MPTR)

La radiométrie photothermique modulée (MPTR) est une méthode sans contact robuste de caractérisation thermique. Son principal atout est l'utilisation d'une détection synchrone, permettant la mesure de signaux de faibles amplitudes noyés dans du bruit. Dans la configuration expérimentale adaptée, la fréquence d'excitation va jusqu'à quelques kHz. Elle est donc très efficace pour la caractérisation de résistances thermiques de couches ou de dépôts multicouches. Parmi ses autres atouts : le traitement des données expérimentales reste relativement aisé grâce à la détection synchrone nous permettant d'obtenir le déphasage en fonction de la fréquence.

### 2.3.1 Dispositif expérimental

La méthode MPTR est basée sur la mesure d'émission propre (ou émittance) d'un échantillon perturbé par une source d'excitation laser modulée en fréquence, le schéma du dispositif expérimental est reporté en Fig. 2.6. La source d'excitation est un laser de 1064 nm de longueur d'onde et de 1,7 W de puissance maximale. Le diamètre de la tache laser est de 0.8 mm. Le laser est modulé à l'aide un modulateur acousto-optique relié à un générateur de fonction délivrant un signal carré à la fréquence de modulation  $f$ . L'échantillon est placé dans un four commercial (LINKAM 1000 °C) travaillant sous atmosphère contrôlée (dans notre cas de l'argon) permettant une caractérisation de la température ambiante jusqu'à 600 °C. Le four permet une chauffe de l'échantillon allant de 10 °C/min jusqu'à 150 °C/min. En effet, afin de limiter la dégradation des échantillons une atmosphère sous gaz neutre est nécessaire, autrement, des phénomènes d'oxydation et d'évaporation sont observables. La réponse thermique de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge MCT refroidi à l'azote (Judson J15D12-M204-S500U-60) possédant un élément photosensible carré de 0,5 mm d'arête. Le signal est amplifié à l'aide d'un amplificateur allant de 10 Hz à 10 kHz. Une fenêtre en germanium est placée devant le détecteur afin de filtrer les éventuelles réflexions du laser, comme illustré par sa bande de transmission reportée en Fig. 2.7 (documentation Thorlabs). La réponse mesurée par le détecteur IR est ensuite envoyée à une détection synchrone afin de mesurer l'amplitude et le déphasage entre la source d'excitation et l'émission propre. Comme référence pour la détection synchrone, le signal TTL du générateur de fonction relié au modulateur acousto-optique a été utilisé. Durant l'expérience, le milieu est considéré comme non participatif. En effet, les éventuelles réflexions du laser sont de trop faible intensité pour que le milieu ambiant les absorbe et ré-émette avec assez d'intensité pour perturber l'expérience. Comme expliqué dans la sous-section 3.2.5 et dans la sous-section 3.3.2, notre configuration expérimentale peut être modélisée à l'aide d'un modèle de diffusion 1D.

### 2.3.2 Étalonnage

Afin de s'assurer de mesurer le déphasage lié à l'échantillon sans aucun biais provenant de la chaîne de mesure, une calibration a été réalisée. Afin d'estimer le retard induit par le matériel expérimental, un échantillon de tungstène pur a été utilisé. Ce dernier se comporte comme un milieu semi-infini pour le domaine de fréquences balayées. Nous savons que dans le cas d'un échantillon semi-infini, la fréquence d'excitation n'influe pas sur le déphasage : le déphasage de l'émission propre d'un échantillon semi-infini est toujours de  $-45^\circ$  si l'état de surface est considéré sans aucune rugosité. Ainsi, si la phase mesurée n'est pas égale à  $-45^\circ$  pour un échantillon poli, nous savons que cela est dû à la chaîne de mesure et nous pouvons ainsi corriger l'erreur. La calibration a été réalisée à 150°C afin d'avoir assez de signal et sur une plage de fréquence allant de 100 Hz à 100 kHz. Les résultats sont reportés sur la Fig. 2.8. Le déphasage est principalement induit par le modulateur acousto-optique



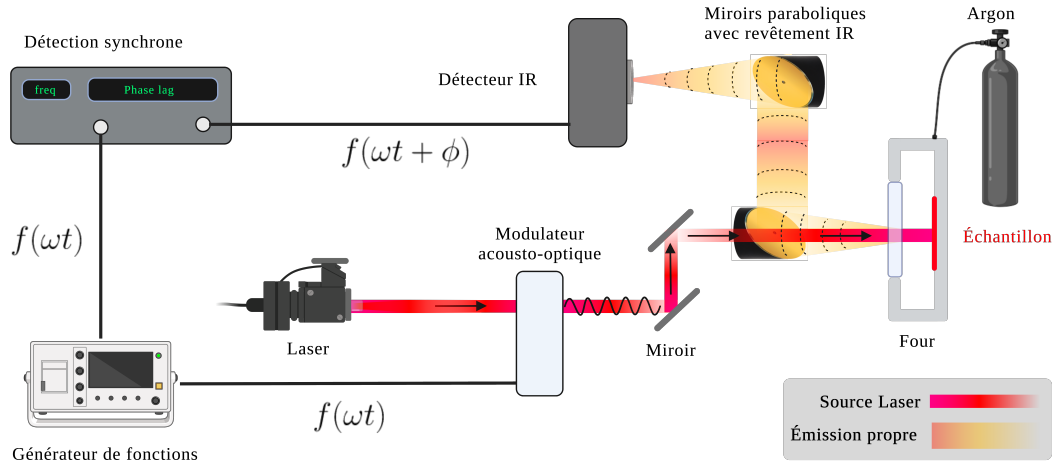


FIGURE 2.6 – Schéma du dispositif expérimental de radiométrie photothermique périodique modulée (MPTR).

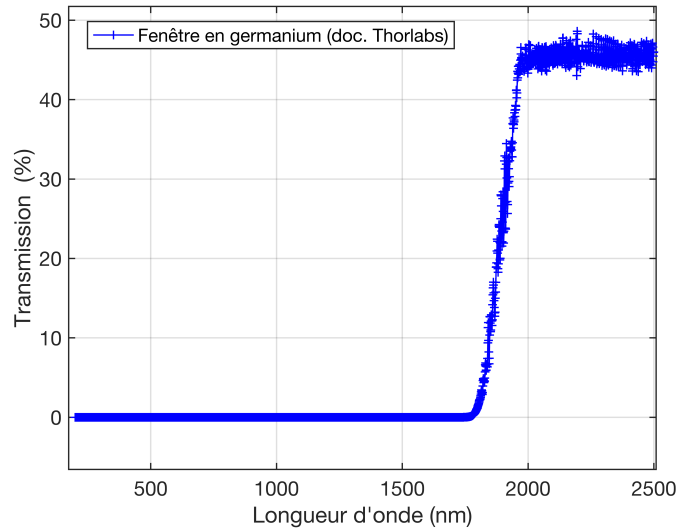


FIGURE 2.7 – Bande de transmission de la fenêtre en germanium utilisée pour bloquer les réflexions du laser 1064 nm (documentation Thorlabs).

et l'amplificateur du détecteur. L'équation de calibration par rapport à la fréquence obtenue est :

$$\Phi_{réel} = \Phi_{exp} + 2,83 \times 10^{-4} f - 0.591 \quad (2.15)$$

Dans le cas où l'état de surface est rugueux, alors la phase n'est plus constante et égale à  $45^\circ$ , surtout aux hautes fréquences. En effet, sur la Fig. 2.9 ont été reportées des mesures antérieures réalisées au sein de notre laboratoire [89] sur un échantillon de tungstène possédant des rugosités de surface de l'ordre du micron [89, 90] et des mesures plus récentes sur le même échantillon ayant subi un traitement de surface (poli avec des rugosités inférieures à 0,1 micron). Nous pouvons observer que sur l'échantillon n'ayant pas subi de traitement de surface la phase augmente après 10 kHz tandis que l'échantillon poli lui ne voit pas sa phase augmenter. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à hautes fréquences la couche de rugosités se comporte comme une résistance thermique [90, 91].

Une calibration en température a également été réalisée, l'échantillon étant déposé sur une pastille en tungstène.

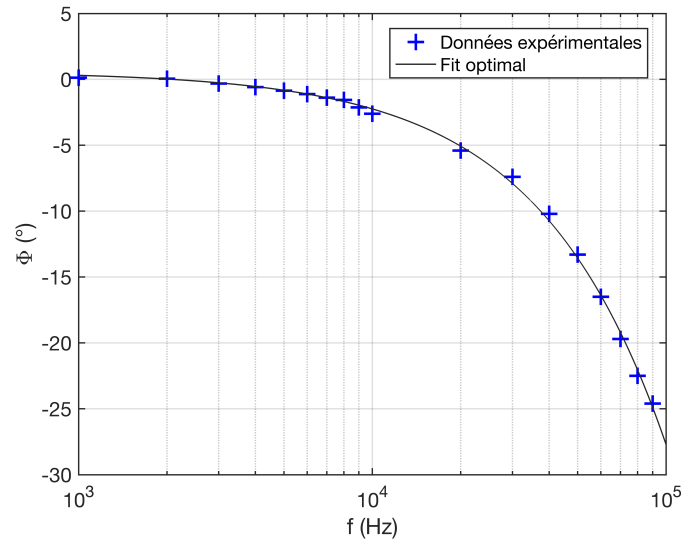


FIGURE 2.8 – Déphasage induit par la chaîne de mesure en fonction de la fréquence.

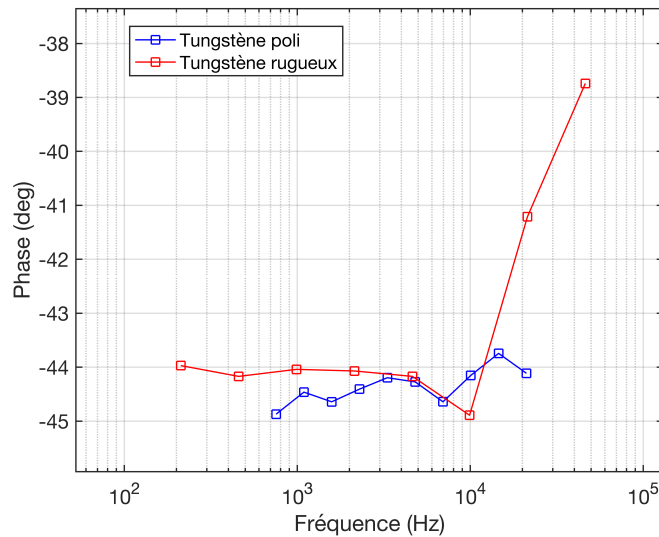


FIGURE 2.9 – Mesure de la phase expérimentale d’une pastille de tungstène semi-infinie rugueuse [89] et après polissage.

tène, elle même déposée sur le creuset du four, il est important de connaître la température réelle de l’échantillon par rapport à la température  $T_{cons}$  de consigne du four. Pour ce faire, la pastille de tungstène déposée sur le creuset du four a été observée par caméra IR pour une consigne de four allant de 50 °C à 700 °C. La température moyenne en surface de la pièce en tungstène en fonction de la consigne du four est reportée en Fig. 2.10. L’équation de calibration par rapport à la température est :

$$T_{réelle} = 0,799T_{cons} + 17,3 \quad (2.16)$$

Les incertitudes sur le coefficient directeur et sur l’ordonnée à l’origine sont respectivement de 0,024 et de 10,56.

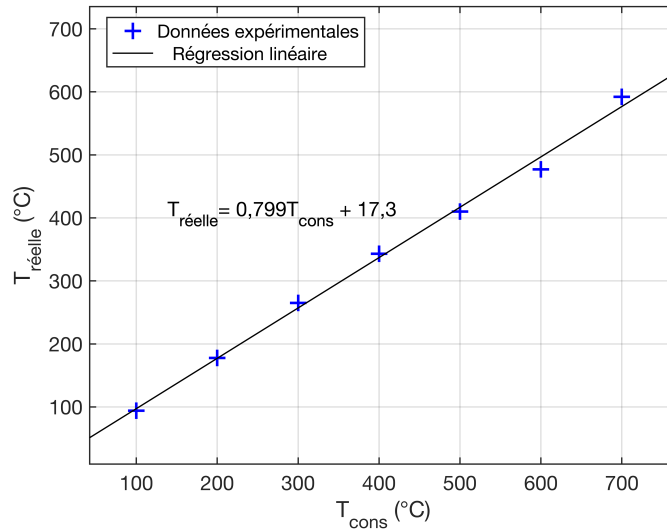


FIGURE 2.10 – Température réelle  $T_{réelle}$  en fonction de la température consigne  $T_{cons}$  du four mesurée à la surface de la pastille en tungstène sur laquelle les échantillons à caractériser sont déposés.

### 2.3.3 Limites et précautions

Nous allons dans cette sous-section aborder une liste non exhaustive des précautions expérimentales à prendre ainsi que les limites du dispositif expérimental.

#### Évolution de l'amplitude du signal IR en fonction de la fréquence et de la température

La méthode MPTR étant très robuste pour l'estimation de résistances thermiques même pour des signaux de faible amplitude, il arrive cependant que le signal à hautes fréquences et à faibles températures soit de trop faible amplitude pour obtenir une mesure précise même avec une détection synchrone. En effet, si nous prenons comme exemple l'étude d'un échantillon multicouche de chalcogénures (500 nm d'épaisseur déposé sur 750 microns de substrat en Si), nous pouvons observer une nette décroissance au niveau du rapport signal sur bruit ( $SNR$ ) lorsque nous augmentons la fréquence d'excitation et à basses températures, comme reporté respectivement sur la Fig. 2.11 et sur la Fig. 2.12. Le  $SNR$  est défini tel que :

$$SNR = \frac{A_{signal}}{\sigma_{bruit}} \quad (2.17)$$

où  $A_{signal}$  est l'amplitude du signal et  $\sigma_{bruit}$  est l'écart type du bruit, comme représenté sur la Fig. 2.13. Cela s'explique, d'une part, par le fait qu'aux faibles températures l'amplitude du rayonnement IR émis par l'échantillon est de faible amplitude et, d'autre part, que le modulateur acousto-optique a une puissance de sortie qui diminue à mesure que la fréquence augmente. Ce qui conduit à un  $SNR$  plus faible, conduisant à une plus grande incertitude de mesure. La décroissance en  $SNR$  peut être décrite par une loi de puissance, telle que  $SNR/SNR_{max} = 3,66f^{-0,197}$ . Ainsi, augmenter la fréquence d'excitation n'est pas toujours une solution viable pour sonder de petites épaisseurs car nous sacrifions une bonne partie du signal. Comme nous le verrons dans la prochaine section, c'est dans ce cadre que la méthode PPTR prend son sens et est complémentaire de la méthode MPTR.

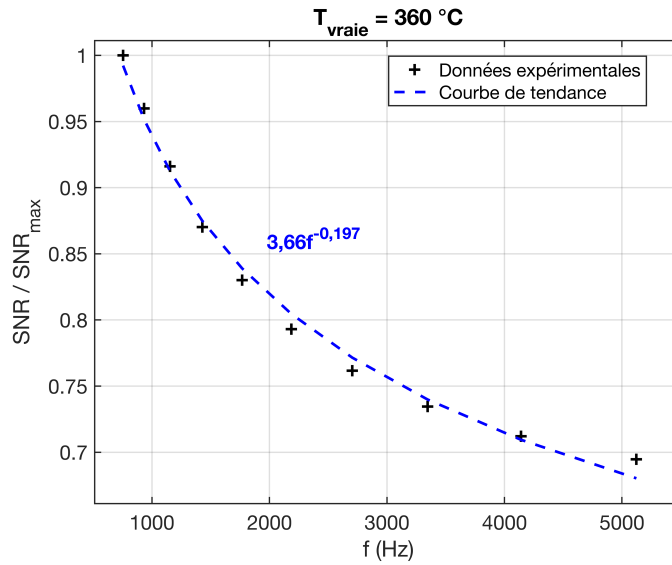


FIGURE 2.11 –  $SNR$  normalisé par rapport à la valeur de  $SNR$  maximale mesurée ( $SNR_{max}$ ) sur cette gamme de fréquence allant de 750 Hz à 5100 Hz pour une température d'échantillon  $T_{vraie} = 360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

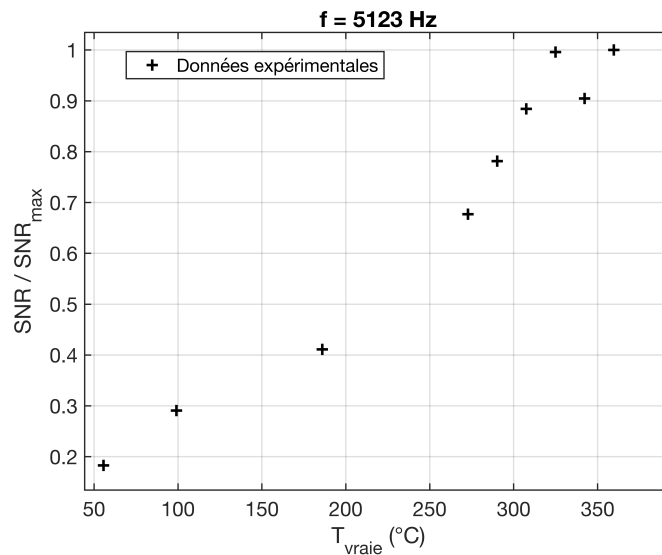


FIGURE 2.12 –  $SNR$  par rapport à la valeur de  $SNR$  maximale mesurée ( $SNR_{max}$ ) sur une gamme de température allant de 51 $^{\circ}\text{C}$  à 400 $^{\circ}\text{C}$  pour une fréquence d'excitation  $f = 5123 \text{ Hz}$ .

### Nécessité d'un transducteur optique-à-thermique

Pour que l'excitation laser puisse perturber l'échantillon, il faut que l'échantillon absorbe le flux d'excitation à cette longueur d'onde. En effet, s'il est transparent sur la longueur d'onde du laser, aucune perturbation thermique (ou trop faible pour être mesurée) ne sera engendrée. C'est le cas des matériaux que nous voulons étudier et c'est pourquoi nous utilisons un transducteur optique-à-thermique qui absorbera notre rayonnement laser. Ainsi, nous aurons une source de chaleur et une élévation en température sera provoquée. Il est intéressant d'utiliser une couche transductrice très mince et très diffuse afin de pouvoir considérer le transducteur comme une source surfacique de chaleur.

De plus, revêtir l'échantillon d'un transducteur optique-à-thermique permet d'éviter la vaporisation et l'oxydation du dépôt d'intérêt pendant la mesure en température. De plus, les chalcogénures étudiés dans ce travail

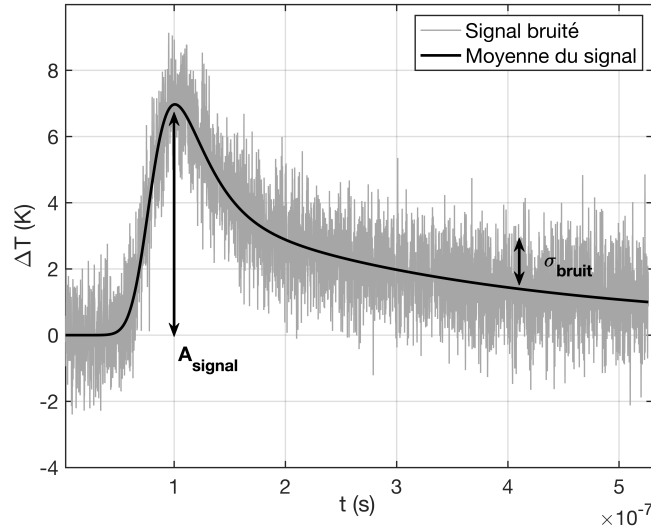


FIGURE 2.13 – Illustration des valeurs utiles au calcul du SNR formalisé relation (2.17).

ont un comportement de semi-conducteur. Il est alors également nécessaire d'utiliser un transducteur métallique afin d'éviter un rayonnement semi-conducteur en impactant ce dernier directement avec le laser. Par exemple, dans le cas d'un alliage de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  l'énergie correspondant à la bande interdite est  $E_g \approx 0,5 - 0,66$  eV à la température ambiante [92, 93]. En utilisant la relation de Planck-Einstein, telle que :

$$E = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (2.18)$$

où  $\hbar = 4,136 \times 10^{-15}$  eV.s est la constante de Planck,  $c = 3 \times 10^8$  m.s $^{-1}$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source d'excitation. Dans le cas d'une source d'excitation laser de 1064 nm de longueur d'onde, l'énergie d'un photon vaut  $E = 1,17$  eV. Hors,  $E > E_g$ , les électrons contenus dans la bande de valence du GST vont alors être excités en absorbant les photons de la source laser et passer dans la bande de conduction. Lors de leur relaxation, ces derniers vont à leur tour émettre un photon ayant pour longueur d'onde  $\lambda = \hbar c / E_g = 1,25 - 2,48$  microns. Cette gamme de longueur d'onde, en fonction du type de détecteur utilisé, peut venir grandement parasiter le signal thermique que nous essayons de mesurer. Ainsi, utiliser un transducteur optique-à-thermique métallique permet de s'assurer qu'aucun rayonnement parasite ne sera émis.

Cependant, revêtir l'échantillon que nous voulons caractériser par ce transducteur conduit à introduire une interface supplémentaire. En effet, une résistance thermique d'interface de plus est à prendre en compte (elle sera donc à caractériser) et nous devons nous assurer que le transducteur ne va pas se dégrader ou se décoller durant la montée en température. Une discussion sur le choix du transducteur optique-à-thermique est disponible dans la section 2.6.

### Alignement du détecteur et de la source d'excitation laser

Considérons le cas où notre source d'excitation et la surface de mesure du détecteur IR ne sont pas alignées, comme illustré en Fig. 2.14. Dans le cas de la méthode MPTR, un défaut d'alignement provoquera une baisse d'amplitude du signal expérimental mesuré et entrainera une mesure plus bruitée. De plus, la phase expérimentale mesurée sera différente de celle modélisée, ce qui aura pour conséquence de biaiser l'identification lors de la méthode inverse (c.f. section 3.3).

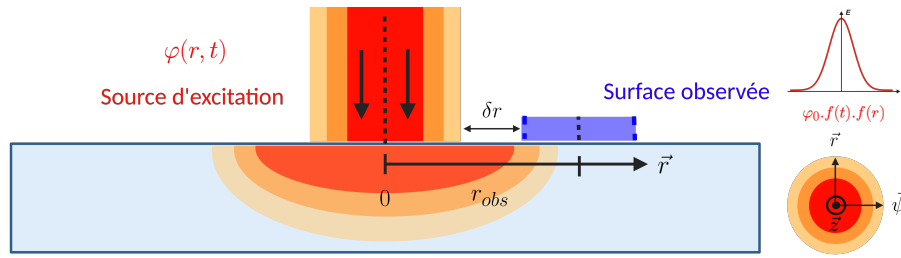


FIGURE 2.14 – Schématisation d'un cas où la surface excitée et la surface observée par le détecteur n'ont pas leur axe de révolution alignés.

## 2.4 La radiométrie photothermique pulsée périodique en configuration face avant (FF-PPTR)

La radiométrie pulsée périodique en face avant (FF-PPTR) est une méthode similaire à la méthode MPTR, elle se base sur la mesure de l'émission propre d'un échantillon à la suite d'une perturbation. La différence principale est le protocole de mesure et le type de sollicitation. En effet, pour cette méthode, la sollicitation est une impulsion laser courte répétée périodiquement et le signal est mesuré à l'aide d'un détecteur infrarouge relié à un oscilloscope pour l'acquisition. L'excitation pulsée périodique permet d'atteindre des échelles de temps beaucoup plus petites que celles atteintes avec la méthode MPTR. Elle est donc bien plus adaptée à la mesure de résistances thermiques d'interface entre différentes couches.

### 2.4.1 Dispositif expérimental

La radiométrie photothermique pulsée périodique en configuration face-avant (FF-PPTR) est basée sur la mesure de l'émission propre d'un échantillon suite à une perturbation pulsée périodiquement répétée. Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la Fig. 2.15. La source d'excitation est un laser (Coherent Matrix Q-switch Nd :YAG) de longueur d'onde 1064 nm délivrant des impulsions de 40 ns de durée (largeur à mi-hauteur) avec une fréquence de répétition de 10kHz et une puissance moyenne de 8 W. Afin d'obtenir la description temporelle de la source d'excitation, une partie (<2%) de ce signal est envoyé vers une photodiode rapide (THORLABS DET10) grâce à une réflexion sur une fenêtre optique. La photodiode possède un temps de montée de 1 ns et une bande passante de 350 MHz. La distance parcourue par le laser avant d'atteindre l'échantillon est de  $\sim 0,8$  m, à cette distance le diamètre de la tâche laser est de 1,75 mm ( $< 3$  mrad de divergence). Deux miroirs paraboliques (avec revêtement IR) sont placés respectivement en face de l'échantillon et du détecteur afin de collecter l'émission propre. Le détecteur infrarouge utilisé est un détecteur MCT refroidi à l'azote (Kolmar KMPV11) avec un élément photosensible de 1 mm de largeur. Le signal expérimental est amplifié avec un amplificateur travaillant du DC jusqu'à 10 MHz. Une fenêtre en germanium est placée devant le détecteur afin de filtrer les réflexions du laser (se reporter de nouveau à la Fig. 2.7). Le signal de la photodiode et du détecteur IR sont ensuite enregistrés à l'aide d'un Picoscope 9000 16 bits déclenché à l'aide d'une source externe (signal TTL d'un générateur de fonction Agilent 33220A). L'échantillon est déposé dans un four sous atmosphère contrôlée et permettant de chauffer jusqu'à 800 °C. Comme expliqué dans la sous-section 3.2.5 et de la sous-section 3.4.4, notre configuration expérimentale peut être modélisée à l'aide d'un modèle de diffusion 1D.

### 2.4.2 Moyenne sur plusieurs impulsions

Le signal expérimental étant de faible amplitude, il est souvent noyé dans le bruit de mesure. C'est pourquoi, il est utile de s'intéresser à la moyenne sur plusieurs impulsions afin de réduire le niveau de bruit. Cependant,

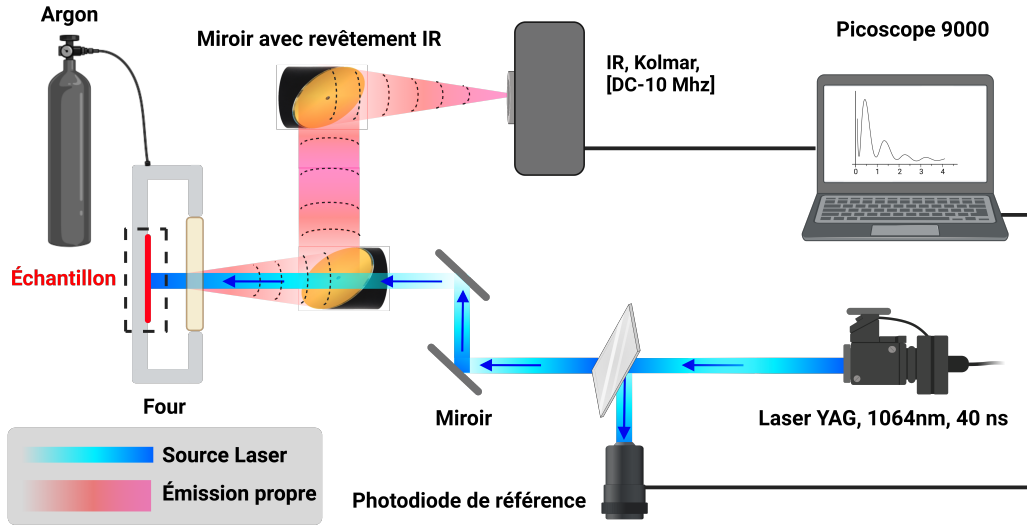


FIGURE 2.15 – Schéma du dispositif expérimental de radiométrie photothermique pulsée périodique en configuration face avant (FF-PPTR).

comme expliqué dans la sous-section prochaine, il faut être sûr que l'échantillon ait atteint le régime permanent de fonctionnement avant d'effectuer une moyenne, sinon nous risquons de déformer le signal. Une illustration de la réduction de bruit provoquée par un moyennage du signal sur  $M$  impulsions est illustré en Fig. 2.16. Le niveau de bruit est réduit d'un facteur proportionnel à  $\sqrt{M}$ . En effet, la variance du signal échantillonné  $S$  et moyenné se formalise telle que :

$$\text{Var}(\bar{S}) = \text{Var}\left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M S_i\right) = \frac{1}{M^2} \text{Var}\left(\sum_{i=1}^M S_i\right) = \frac{1}{M^2} \sum_{i=1}^M \text{Var}(S_i) \quad (2.19)$$

Sachant que la variance du bruit  $\sigma^2$  est constante, il vient :

$$\text{Var}(\bar{S}) = \frac{1}{M^2} M \sigma^2 = \frac{1}{M} \sigma^2 \quad (2.20)$$

Si nous nous intéressons à l'écart type, alors il vient :

$$\text{Sig}(\bar{S}) = \frac{\sigma}{\sqrt{M}} \quad (2.21)$$

Il est important de souligner que l'extraction du signal parmi le bruit aurait pu être réalisée par méthode hétérodyne et plus précisément par la technique en temps équivalent (comme illustré en Fig. 2.17)[94]. Cependant, ce type de technique ne devient une nécessité que lorsque les fréquences contenues dans le signal à échantillonner sont de fréquence supérieure à quelques GHz. En effet, aucun amplificateur de signal ne peut travailler à de si hautes fréquences. Dans le cadre de nos travaux, l'utilisation d'un oscilloscope et du moyennage du signal sur plusieurs impulsions suffit compte tenu des fréquences contenues dans nos signaux. Il est même plus avantageux de travailler dans cette configuration car nous n'avons pas besoin d'utiliser d'instruments supplémentaires (comme une détection synchrone par exemple) afin d'appliquer une méthode hétérodyne. Il est également possible d'effectuer une moyenne point-par-point à l'aide d'un oscilloscope si souhaité, ce qui est similaire aux méthodes hétérodynes.

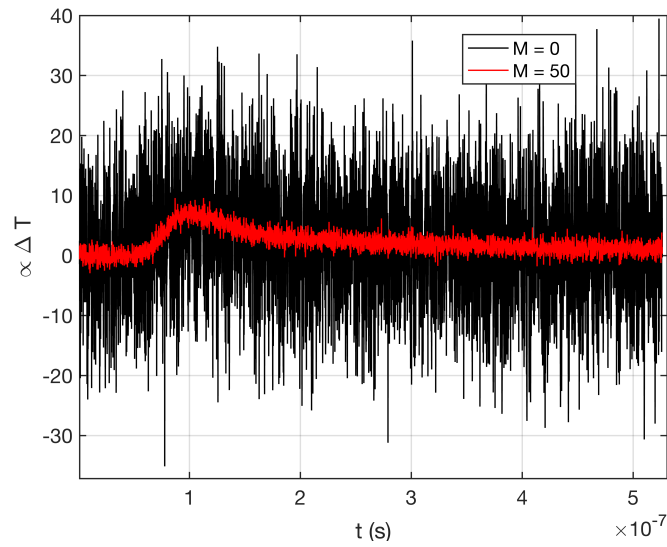


FIGURE 2.16 – Illustration de l'influence de la moyenne de  $M$  impulsions sur la réduction du niveau de bruit.

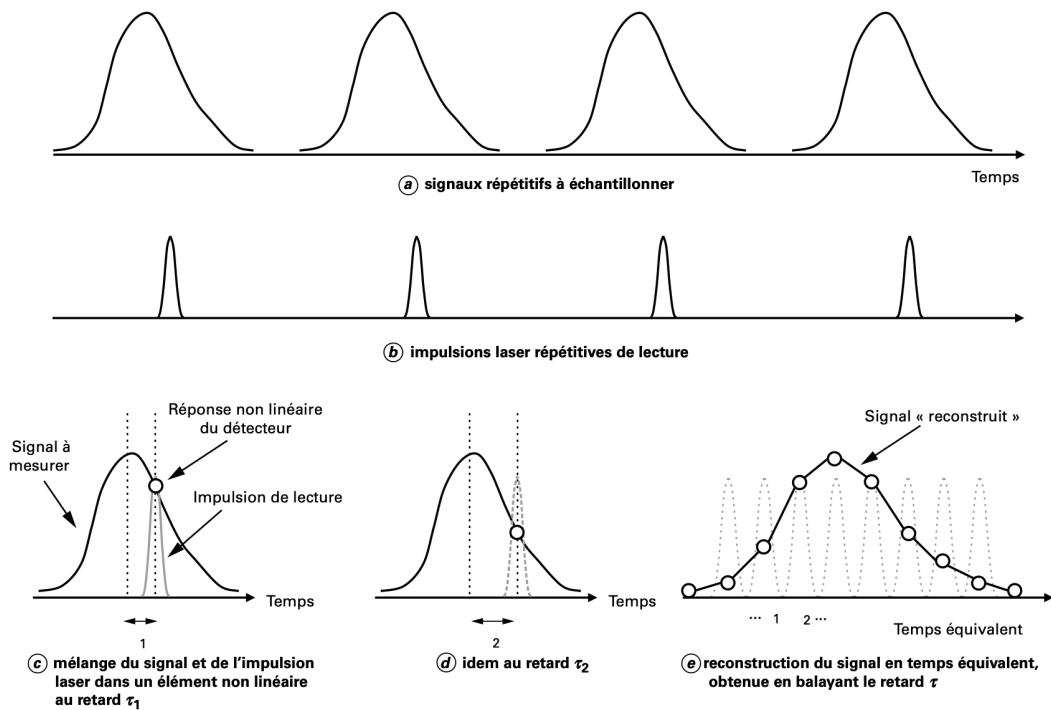


FIGURE 2.17 – Principe de la mesure de la forme temporelle d'impulsions répétitives par la technique en temps équivalent [94].

### 2.4.3 Limites et précautions

Comme évoqué précédemment dans la sous-section 2.3.3, même pour la méthode PPTR-FF, il est également nécessaire d'utiliser dans la majorité des cas un transducteur optique-à-thermique étant source d'inconnues (introduction de résistances thermiques de contact). L'alignement entre le détecteur et la source d'excitation est également crucial ici à la bonne exploitation des données expérimentales. Cependant d'autres précautions sont à prendre dans le cadre de cette méthode qui ne sont pas forcément nécessaires pour la méthode MPTR.



### Perturbations du signal

Comme expliqué précédemment, la méthode PPTR nous permet de moyenniser la réponse de l'échantillon sur plusieurs impulsions, ce qui permet de réduire considérablement le niveau de bruit. Cependant, en travaillant à de si hautes fréquences nous sommes sensibles au bruit généré par tous les instruments du dispositif expérimental. Comme illustré sur la Fig. 2.18 a), sur les signaux de faible amplitude il est possible de pouvoir observer le déclenchement du laser, ce qui peut venir perturber l'identification des paramètres. Sur la Fig. 2.18 b), nous pouvons observer des perturbations cette fois-ci liées aux différentes alimentations des éléments de notre chaîne de mesure. Afin de remédier à ce souci, nous avons dû alimenter le détecteur et son amplificateur à l'aide de batteries, ce qui nous permet d'obtenir un signal beaucoup moins perturbé comme illustré dans la sous-section (4.5.3) .

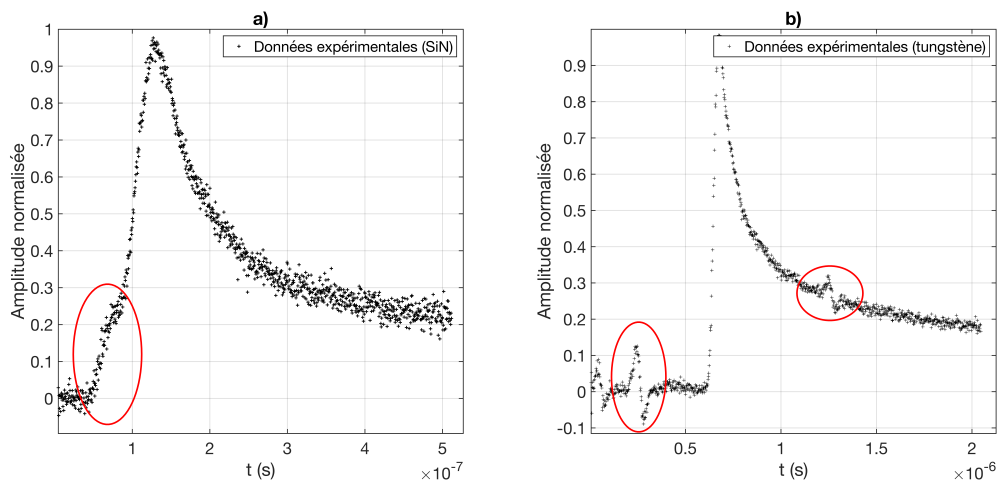


FIGURE 2.18 – a) Signal expérimental mesuré sur un dépôt de 500 nm de SiN recouvert de 100 nm de platine, le tout déposé sur un substrat de 750 microns de Si (c.f. sous-section 4.1.4 pour la description de l'échantillon). Entouré en rouge, nous observons une perturbation possiblement liée aux perturbations électromagnétiques du déclenchement du laser. b) Signal expérimental mesuré sur une pastille de tungstène semi-infinie. Entouré en rouge, nous observons des perturbations liées au boîtier pilotant le laser et autres alimentations.

### Régime stationnaire de l'échantillon

Dans le cadre de la méthode MPTR nous mesurons le déphasage entre la source d'excitation et l'émission propre. Nous avons vu que la température n'avait pas d'influence sur ce déphasage, nous ne sommes par conséquent pas obligés d'attendre que l'échantillon soit en régime stationnaire pour procéder à la mesure. Cependant, dans le cas de la méthode PPTR, il est important d'attendre que l'échantillon ait atteint un régime stationnaire pour procéder à la mesure. En effet, le signal va être déformé par les montées en température successives liées à chaque impulsions laser lors de la moyenne du signal (c.f. Fig 3.11). Il est également important d'attendre le régime stationnaire afin de s'assurer que les propriétés thermiques des matériaux ne varient pas pendant la mesure.

### Mesure de la source d'excitation

La description temporelle de la source d'excitation est un des points cruciaux de la méthode PPTR, si la source n'est pas correctement décrite, les résultats de l'identification de paramètres thermophysiques seront fortement biaisés. C'est pourquoi, à chaque nouvelle expérience il est conseillé de mesurer de nouveau la source d'excitation. En effet, l'allure de la source d'excitation est très dépendante de la puissance laser utilisée comme

illustré sur la Fig. 2.19. Comme nous pouvons l'observer, la distribution temporelle varie fortement en fonction de la puissance et possède un comportement asymptotique quand les puissances augmentent : de 40 % de la puissance maximale à 60%, la différence n'est pas très significative.

Il est également important de mentionner que la puissance du laser dépend de la fréquence de répétition entre deux impulsions comme illustré Fig. 2.20 et que la puissance réelle du laser n'est pas complètement linéaire en fonction du pourcentage consigne du logiciel comme indiqué en Fig. 2.21. Nous pouvons remarquer que les paramètres optimaux en terme de puissance sont 10 kHz de fréquence de répétition et une consigne de 60% de puissance du laser.

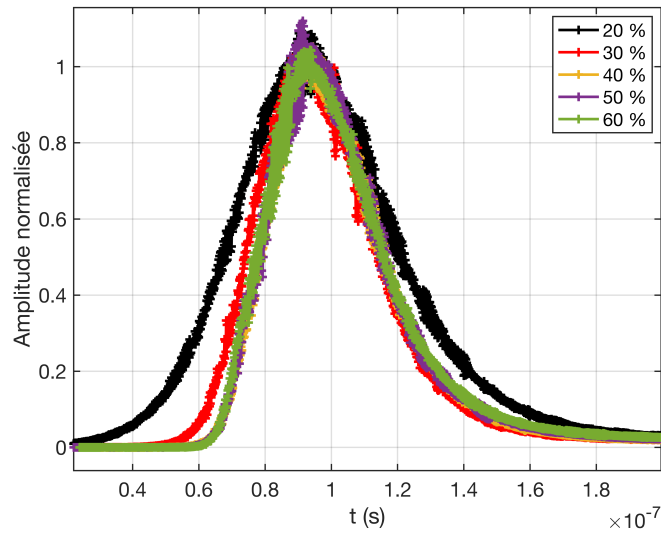


FIGURE 2.19 – Distribution temporelle de la source d'excitation laser normalisée par rapport à son maximum pour différentes puissances du laser en pour-cent de la puissance maximale.

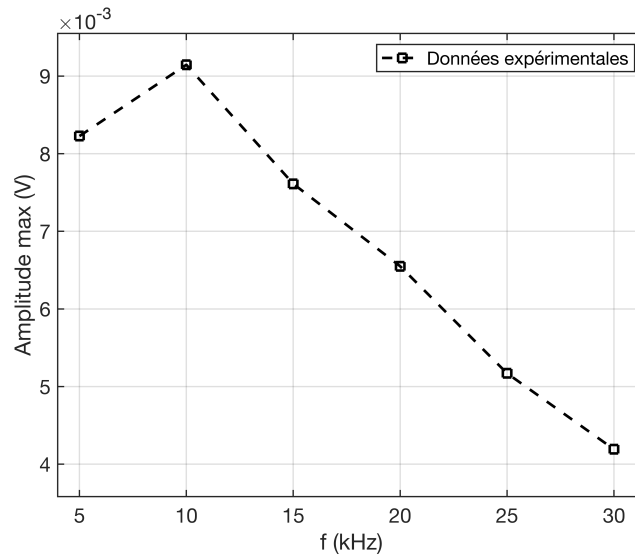


FIGURE 2.20 – Amplitude maximale de la source d'excitation perçue par la photodiode pour différentes fréquences de répétitions entre chaque impulsion laser.

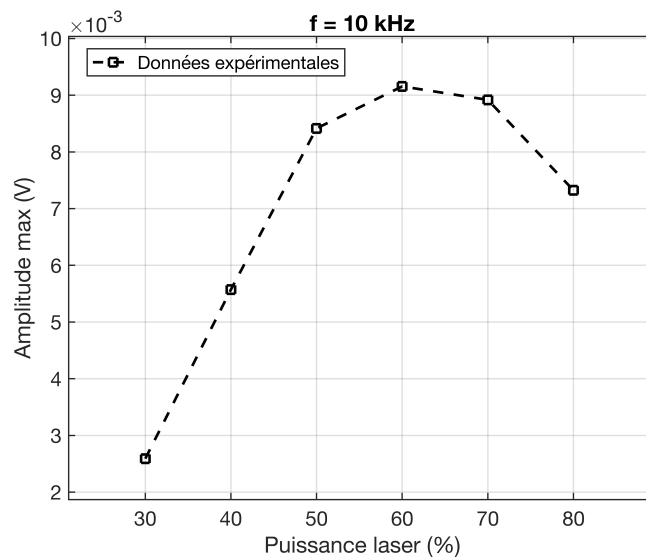


FIGURE 2.21 – Amplitude maximale de la source d'excitation perçue par la photodiode pour différentes puissances consignées du logiciel pilotant le laser.

### Dégradation des échantillons

Lors d'expériences en radiométrie photothermique, il arrive qu'une trop grande puissance laser entraîne une dégradation du transducteur optique-à-thermique. Cette dégradation entraîne une variation du flux de chaleur imposé en surface, provoquant une baisse d'amplitude en général et dans les cas les plus extrêmes une perte de signal si les matériaux en dessous du transducteur sont transparents à la longueur d'onde du laser. Ces occurrences sont plus fréquentes pour PPTR que pour MPTR car la puissance du laser pulsé est nettement supérieure à celle de celui modulé. C'est pourquoi il est important de ne pas utiliser trop de puissance dans certains cas. En effet, augmenter la puissance laser peut parfois entraîner une baisse de signal si les couches se dégradent. Il en va de même pour les éventuelles dégradations liées à la manipulation des échantillons, celles-ci peuvent considérablement réduire la qualité du signal expérimental. Un exemple de ces types de dégradation est observable sur la Fig. 2.22.

## 2.5 Choix du détecteur

Un des points essentiels à la radiométrie photothermique est le type de détecteur utilisé. Il existe principalement deux types de détecteurs sur le marché : les détecteurs avec un élément photosensible en InSb et ceux avec un élément photosensible en HgCdTe (MCT). Ces deux types de détecteurs ont des bandes de détection aux longueurs d'ondes différentes, comme illustré sur la Fig. 2.23 (documentation Judson) où la réponse et la détectivité  $D^*$  de ces derniers sont reportées. Nous pouvons donc remarquer que pour de faibles températures (infrarouge lointain), le détecteur MCT permet de mesurer de plus petites variations de signal. Cependant, lorsque nous chauffons à haute température, le détecteur InSb devient meilleur. Dans le cadre de nos dispositifs expérimentaux, nous avons utilisé des détecteurs MCT car ils permettent de contrebalancer le manque de signal à la température ambiante lié à la faible émission des échantillons à ces températures. L'inconvénient principal étant que, comme expliqué sur la Fig. 2.12, le signal à basse température est plus faible qu'à haute température et le fait d'utiliser un détecteur InSb va accroître cet inconvénient. C'est pourquoi comme nous le verrons dans le Chapitre dédié aux résultats expérimentaux, les mesures effectuées à 50°C sont celles avec la plus grande incertitude. Il est également intéressant de souligner qu'il existe différentes technologies de détecteurs IR, les deux

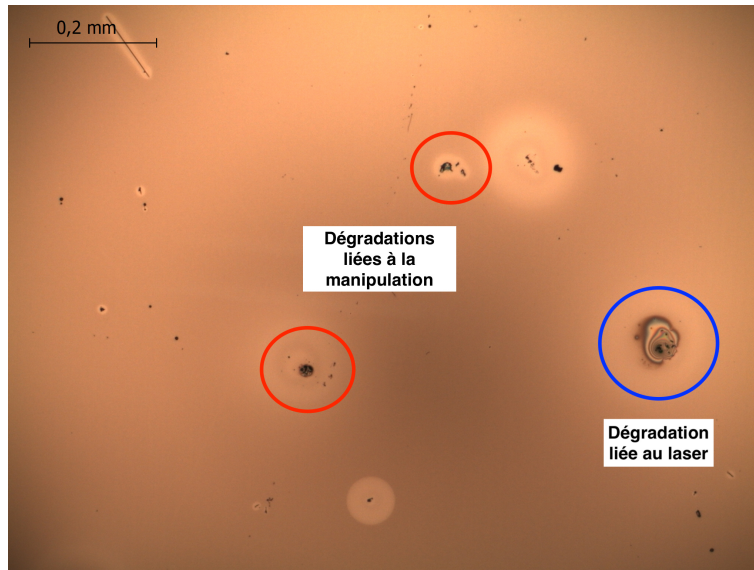


FIGURE 2.22 – Image microscope optique d'un échantillon recouvert d'un transducteur optique-à-thermique en platine dégradé. En rouge sont les dégradations liées à la manipulation et en bleu une dégradation liée à l'impact laser.

plus utilisées étant les détecteurs photoconducteurs (PC) et les détecteurs photovoltaïques (PV). Les premiers mesurent l'intensité du flux grâce à un changement de résistance électrique de l'élément sensible après excitation optique, tandis que les deuxièmes mesurent l'intensité du flux grâce à un mouvement d'électrons induit par l'excitation d'un semi-conducteur par le flux optique. Les détecteurs PC et PV possèdent des réponses et détectivités assez différentes selon les fréquences et les longueurs d'ondes.

Une fois le choix du type de détecteur fait, il faut s'intéresser à la taille de l'élément photosensible. En effet, comme spécifié dans les documentations des détecteurs de la marque Kolmar ou Judson, un élément photosensible de petite taille permet des mesures plus rapides et une meilleure détectivité  $D^*$  au détriment de l'amplitude du signal (réponse). La détectivité est la capacité du détecteur à percevoir des signaux de faible intensité. Elle est proportionnelle à l'inverse du rapport entre la plus petite amplitude mesurable et le bruit de fond du détecteur (NEP), le tout normalisé par la bande passante et par la surface du détecteur. La réponse quant à elle est la tension délivrée par le détecteur en fonction du flux optique qu'il reçoit. C'est pourquoi, afin de ne pas dénaturer la philosophie d'approche de la méthode PPTR, il est préférable d'utiliser un élément photosensible de petite taille et ainsi être plus sensible aux résistances thermiques d'interface. A contrario, la méthode MPTR étant configurée pour fonctionner à basse fréquence, il est préférable d'utiliser un élément photosensible de plus grande taille afin de maximiser le signal perçu par le détecteur et obtenir des mesures avec une incertitude plus faible. Cependant, dans le cadre de la méthode MPTR, nous avons utilisé un détecteur MCT Judson (modèle J15D12 PC) avec un élément photosensible de 0,5 mm de côté, tandis nous avons été contraint dans le cadre de la méthode PPTR d'utiliser un détecteur MCT Kolmar (modèle KMPV11 PC) avec un élément photosensible de 1 mm de côté. En effet, la bande passante du J15D12 (10Hz - 100kHz) était trop faible pour la gamme de fréquences utilisée dans la configuration PPTR mais était suffisante pour la configuration MPTR. La bande passante du KMPV11 quant à elle permet de travailler jusqu'à 10 MHz, ce qui est convenable pour la configuration PPTR. La réponse des détecteurs en fonction de la fréquence est reportée en Fig. 2.24.

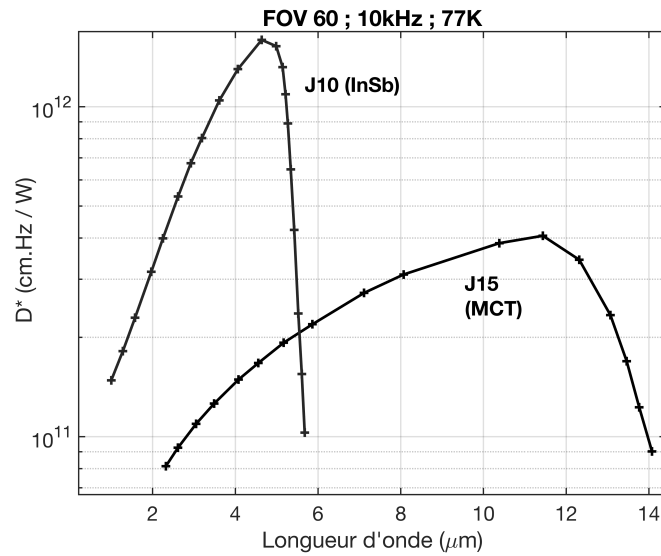


FIGURE 2.23 – Bandes passantes de détecteurs InSb (Judson J10) et MCT (Judson J15), pour des longueurs d'onde allant de 2 à 17 microns et pour un champ de vue (FOV) de 60°. (documentation Judson)

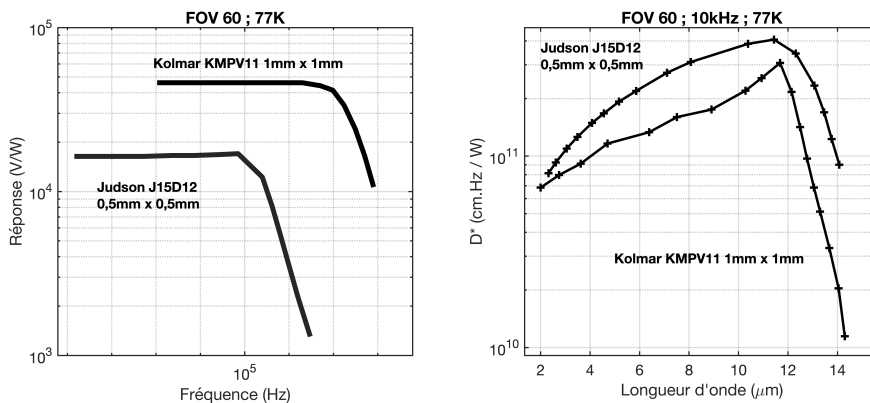


FIGURE 2.24 – Réponse (à gauche) et détectivité  $D^*$  (à droite) des détecteurs utilisés pour la méthode MPTR et PPTR, respectivement en fonction de la fréquence, de la longueur d'onde et pour un champ de vue (FOV) de 60°.

## 2.6 Choix du transducteur optique-à-thermique

De la même manière que le choix du détecteur est important, le choix du transducteur optique-à-thermique l'est tout autant. Parmi les matériaux faciles d'accès (i.e. disponibles dans les laboratoires ou dans le commerce), le platine et le chrome font partie des plus utilisés lorsqu'il s'agit d'absorber des sources laser YAG (c'est-à-dire à 1 micron de longueur d'onde). Ces deux matériaux ont été utilisés comme transducteurs optique-à-thermique pour la caractérisation thermique des matériaux du projet dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Cependant, tous deux possèdent des avantages et des inconvénients. Si nous nous intéressons à leur coefficient d'absorption et à leur transmittance [1, 95] (respectivement reportés sur la Fig. 2.25 et sur la Fig. 2.26), et sachant que tous deux possèdent des réflectances similaires, nous pouvons remarquer que le platine absorbe une plus grande partie de la source laser que le chrome. Cependant, si nous comparons leurs émissivités (documentation KleinTools et documentation Fluke) pour des longueurs d'ondes comprises entre 8 et 14 microns, celle du chrome (0,10-0,38 pour des températures allant de 50 à 1000°C) est supérieure à celle du platine (0,05-0,15 pour de températures allant de 50 à 1000°C). Les émissivités du platine et du chrome pour le proche

infrarouge [96, 97] ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) sont également reportées sur la Fig. 2.27. Ainsi, nous aurons plus de signal avec le chrome qu'avec le platine. Il faut tout de même être précautionneux et noter que, même si le chrome émet plus que le platine, celui-ci ayant une transmittance plus élevée que le platine pour 100 nm, il se peut qu'une partie de la source laser passe à travers celui-ci et provoque des phénomènes de sources internes au sein du matériau. Les sources internes sont des phénomènes compliqués à quantifier et à maîtriser, c'est pourquoi nous avons préféré sacrifier un peu de signal mais s'assurer de limiter la possibilité de faire face à des sources internes. En effet, à partir de la loi de Beer-Lambert, nous pouvons calculer l'intensité de la source d'excitation  $I$  en fonction de la profondeur parcourue dans le matériau. La loi de Beer-Lambert se formalise telle que :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.22)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.23)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption (reporté en Fig. 2.25),  $\kappa$  est le coefficient d'extinction optique (partie imaginaire de l'indice de réfraction optique) et  $\lambda$  est la longueur d'onde. Le rapport  $I/I_0$  est communément appelé transmittance. L'intensité de la source d'excitation en fonction de la profondeur est tracée pour le platine et le chrome sur la Fig. 2.26. Nous pouvons remarquer qu'en fonction de la longueur d'onde utilisée l'épaisseur de transducteur optique-à-thermique varie grandement. Par exemple, pour une excitation de longueur d'onde 514 nm seulement 40 nm de platine suffisent pour que plus de 95% du signal ait été absorbé. Cependant, pour une excitation de longueur d'onde 1064 nm, il faut 80 nm de platine pour que la même portion du signal soit absorbée. Le platine a été choisi car celui-ci a une meilleure tenue lors de la montée en température, en effet, le chrome a tendance à se décoller et se dégrader pendant la chauffe. Le chrome peut être un meilleur transducteur optique-à-thermique que le platine pour de faibles températures (de l'ambient à  $100^\circ\text{C}$ ).

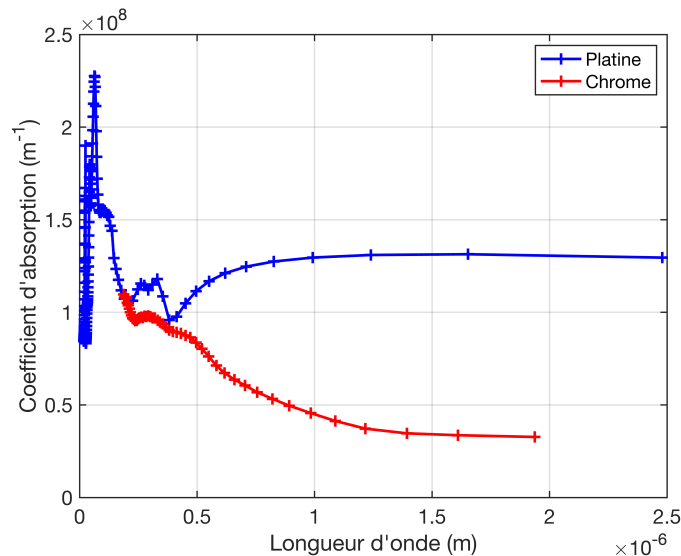


FIGURE 2.25 – Coefficient d'absorption du Platine et du Chrome pour des longueurs d'onde comprises entre 0 et 2,5 microns.

## 2.7 Méthodes d'investigation de l'état de la matière

De manière parallèle à la caractérisation thermique, il est également nécessaire de contrôler l'état de la matière, d'autant plus lorsque nous avons à faire à des échantillons multicouches, de faibles épaisseurs et à changement de phase. En effet, une des clefs de voûte du projet dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse

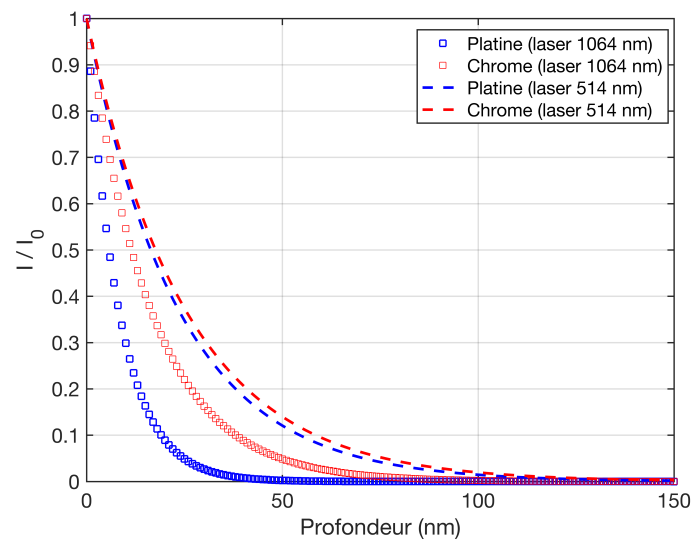


FIGURE 2.26 – Rapport entre l'intensité de la source d'excitation laser dans la profondeur  $I$  et l'intensité de la source d'excitation laser incidente  $I_0$  pour deux longueurs d'ondes différentes de laser.

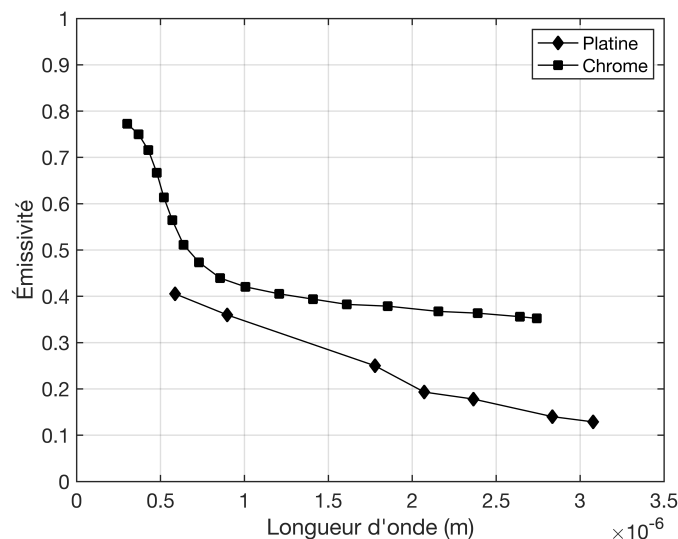


FIGURE 2.27 – Émissivité du platine et du chrome dans le proche infrarouge ( $T > 300^\circ\text{C}$ ) [96, 97].

est le stockage d'information à partir d'un changement de structure atomique. Il est donc crucial de s'intéresser aux changements opérés aux petites échelles dans la matière. Il existe de nombreuses méthodes d'investigation de la matière, dans ce document nous présentons celles que nous avons pu utiliser lors de nos travaux, cela ne constitue pas une liste exhaustive des techniques disponibles. La spectroscopie Raman a été utilisée afin d'obtenir des informations sur les changements de la structure atomique in-situ pour des températures allant de la température ambiante à  $400^\circ\text{C}$ . La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) a été utilisée afin de contrôler la qualité des interfaces dans les échantillons multicouches avant et après traitement thermique. La microscopie électronique (à balayage et en transmission) a également été utilisée afin d'obtenir des images de nos échantillons, donnant des informations sur une potentielle dégradation des surfaces ou des interfaces. Finalement, la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée afin d'étudier la répartition des espèces atomiques dans tout le volume de l'échantillon.

### 2.7.1 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse chimique utilisant la diffusion inélastique de la lumière pour identifier les molécules dans un échantillon. Elle est basée sur le phénomène de diffusion Raman, étant la diffraction de la lumière par les molécules d'un échantillon, produisant des fréquences (ou longueurs d'onde) différentes de celles de l'éclairage incident. Les différences en fréquence sont caractéristiques des vibrations moléculaires et peuvent être utilisées pour identifier les molécules et atomes composant un échantillon. La source d'excitation lumineuse est généralement un laser monochromatique. La lumière émise par l'échantillon est souvent récoltée, puis envoyée dans un monochromateur contenant un détecteur photographique CCD ou un channeltron afin de mesurer l'intensité du signal pour différentes longueurs d'onde.

Dans le cas d'une excitation laser de fréquence  $f_e$  qui interagit avec un milieu, il se produit un transfert d'énergie du champ électromagnétique vers les molécules, ce qui induit un moment dipolaire  $P$  :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.24)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité,  $E_0$  l'amplitude de vibration du champ et  $\nu_0$  la fréquence du laser. En considérant l'hypothèse de faibles déplacements, il est possible d'exprimer la polarisabilité à l'aide d'un développement de Taylor autour de la position d'équilibre. Et ainsi exprimer le moment dipolaire  $P$  tel que :

$$P = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Diffusion de Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \left[ \underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t)}_{\text{Raman anti-Stokes}} + \underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)}_{\text{Stokes-Raman}} \right] \quad (2.25)$$

où  $q_0$  est la position d'équilibre et  $\nu_p$  est la fréquence de vibration du phonon. Le premier terme, oscillant à la même fréquence que la source d'excitation représente la diffusion de Rayleigh, les deux termes suivants représentent la diffusion Raman respectivement lorsqu'il y a absorption (diffusion Raman anti-Stokes) et émission d'un phonon (diffusion de Stokes-Raman), comme représenté schématiquement sur la Fig. 2.28. En général, la lumière diffusée est collectée soit à  $180^\circ$ , soit à  $90^\circ$  du faisceau incident. Les spectres Raman présentent les résultats en général en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), appelé décalage Raman. Le décalage Raman est calculé tel que :

$$\Delta\omega = \left( \frac{10^7}{\lambda_0} - \frac{10^7}{\lambda_1} \right) \quad (2.26)$$

où  $\Delta\omega$  est le décalage Raman en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0$  la longueur d'onde de l'excitation en nm et  $\lambda_1$  le spectre Raman en longueur d'onde en nm.

La microscopie Raman réalisée dans le cadre de ces travaux utilise un microscope confocal Raman inVia de Renishaw et un laser 785 nm, le tout dans un four LINKAM  $1000^\circ\text{C}$ . La résolution spatiale atteinte est de l'ordre du micron. Un exemple de dispositif expérimental de microscope confocal Raman est illustré sur la Fig. 2.29 [98].

### 2.7.2 La spectroscopie ToF-SIMS

La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique de caractérisation de la matière permettant d'observer les différentes espèces chimiques présentes en surface ou dans la profondeur d'un matériau. Un faisceau d'ion (ions primaires) est envoyé sur l'échantillon, pulvérisant celui-ci et produisant des ions (ions secondaires) comme illustré sur la Fig. 2.30. Le faisceau primaire est une succession de pulses très courts ayant un rôle de temps de déclenchement pour le détecteur, qui ensuite, enregistre la totalité des ions secondaires qu'il reçoit au cours du temps. Le spectre de masse est alors tracé en fonction du temps, et tous les ions détectés proviennent de la même pulvérisation. Ce type d'analyse nécessite un vide de très grande qualité ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Pa). La différence principale de cette méthode avec d'autres méthodes de spectroscopie de masse



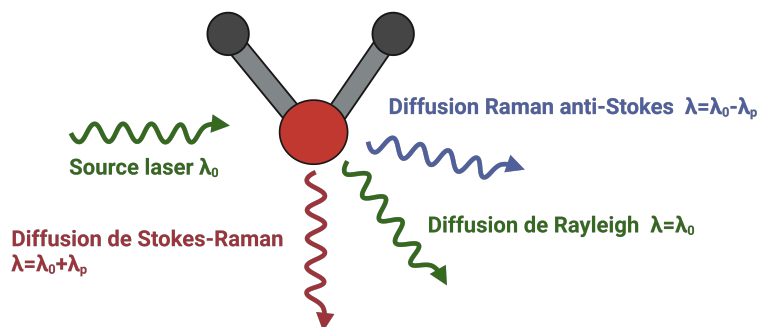


FIGURE 2.28 – Schématisation des modes présents dans le moment dipolaire exprimé dans la relation (2.25), à la suite de l'excitation des molécules à partir d'une source laser lors de spectroscopie Raman.

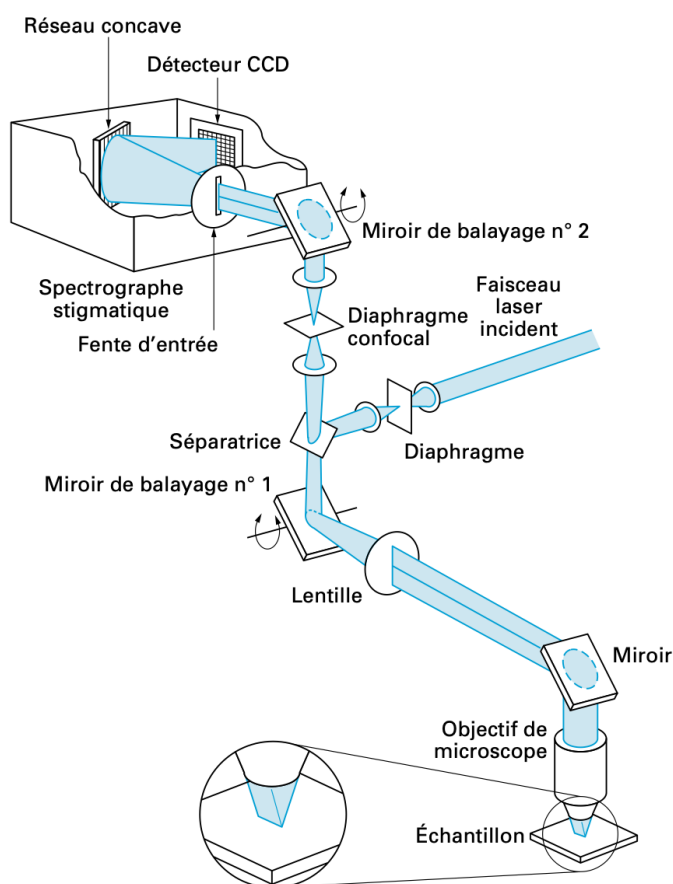


FIGURE 2.29 – Schéma du montage optique du système confocal d'imagerie à balayage linéaire [98].

des ions secondaires (SIMS) est l'utilisation de la mesure du temps de vol (ToF) sur une longueur déterminée afin d'assurer l'identification et le comptage des ions. D'autres méthodes existent, comme par exemple, l'utilisation de la déflexion magnétique ou à quadripôle. Le type d'ions utilisés dans la source primaire pour la pulvérisation dépend des objectifs, par exemple, l'utilisation de  $\text{Ga}^+$  ou  $\text{Ba}^+$  permet d'obtenir une très grande résolution latérale tandis que l'utilisation de  $\text{Cs}^+$  est plus adapté pour de l'abrasion. Certains appareils possèdent plusieurs sources et permettent donc de varier les types de sources. Les atomes primaires sont généralement ionisés par collisions multiples dans une chambre à haute température.

Il est nécessaire de compenser la dispersion en énergie des ions secondaires (afin d'éviter le recouvrement

des signaux d'ions de masse voisine). Ainsi, il existe deux types d'analyseurs à temps de vol : ceux composés d'un dispositif réflectron (miroir électrostatique avec un gradient de champ devant ce miroir) et ceux composés de trois secteurs électrostatiques « TRIFT ». Les schématisations des dispositifs expérimentaux sont reportés en Fig. 2.31 [99]. Le temps de vol  $t_v$  des ions secondaires entre l'échantillon et le détecteur se calcule tel que :

$$t_v = L \sqrt{\frac{1}{2V} \frac{M}{q}} \quad (2.27)$$

où  $L$  est la longueur du spectromètre,  $V$  est la tension d'extraction,  $M$  la masse de l'ion et  $q$  est la charge. La résolution en masse  $M/\Delta M$  est proportionnelle à la rapidité de détection et la durée du pulse. La largeur de la raie à la mi-hauteur peut se formaliser telle que :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{2} - \left[ \left( \frac{\Delta t_p}{t_v} \right)^2 + \left( \frac{\Delta t_{an}}{t_v} \right)^2 + \left( \frac{\Delta t_{reg}}{t_v} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

où  $\Delta t_p$  est la longueur du pulse de pulvérisation,  $\Delta t_{an}$  est la dispersion de l'analyseur et  $\Delta t_{reg}$  est la résolution de l'électronique. On remarque donc que la masse des ions, mais aussi, le temps du pulse d'excitation sont des paramètres importants dans la sensibilité de la méthode.

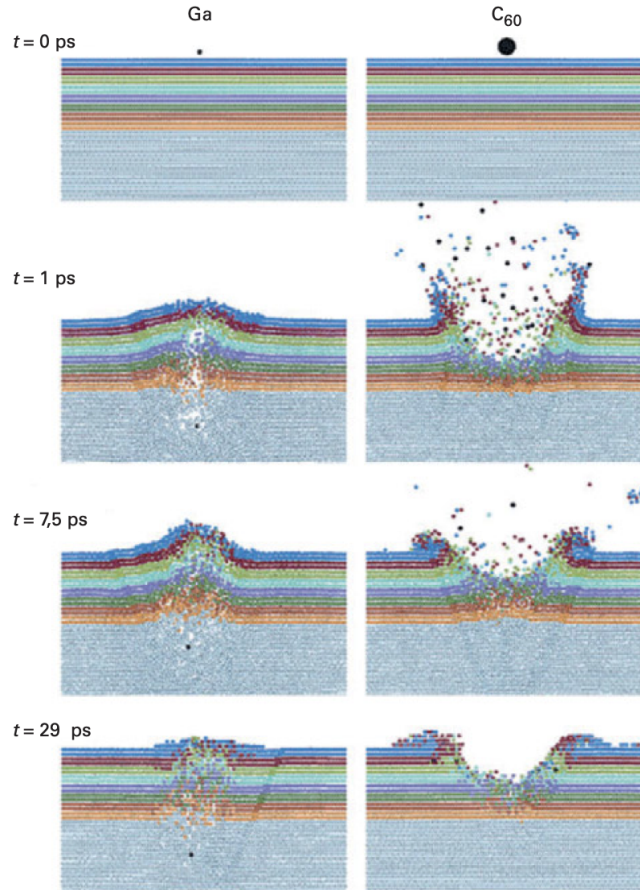


FIGURE 2.30 – Simulation par dynamique moléculaire de l'impact d'une particule monoatomique (Ga) ou d'un amas polyatomique ( $C_{60}$ ) accéléré à 15 keV sur une surface d'argent  $\{111\}$  en incidence normale  $[100]$ .

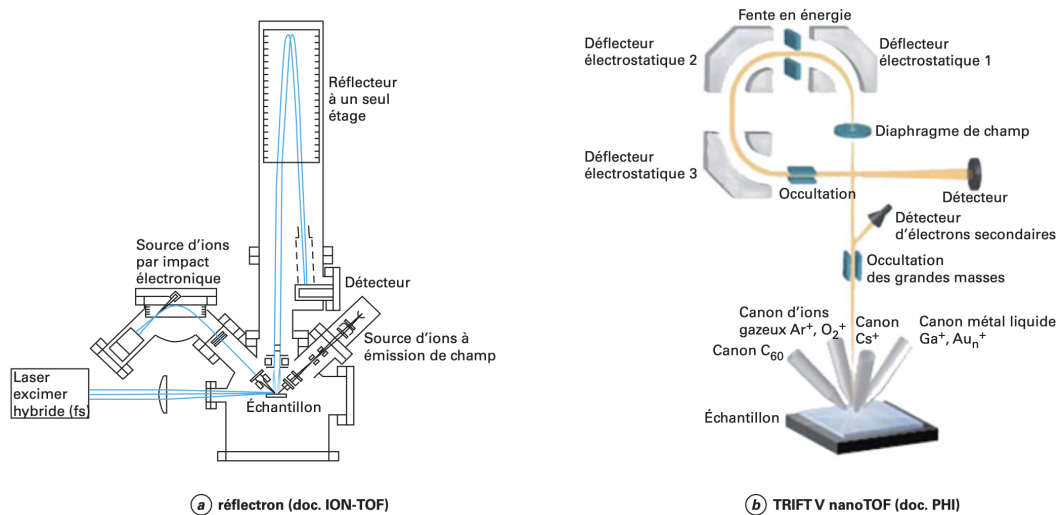


FIGURE 2.31 – Schématisation des dispositifs expérimentaux pour deux analyseurs à temps de vol [99]. a) Analyseur type reflectron. b) Analyseur type TRIFT.

### 2.7.3 La microscopie électronique

La microscopie électronique est basée sur la détection d'électrons secondaires d'un matériau à l'aide d'une source d'électrons primaires. Il est théoriquement possible d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur à 5 nm et une grande profondeur de champ. En plus de la détection d'électrons secondaires, et afin d'obtenir des plus amples informations sur la topographie (ou la composition) d'un échantillon étudié, l'absorption des électrons primaires, l'émergence d'électrons rétrodiffusés et l'émission de photon X ou visibles sont, par exemple, des interactions également prises en compte dans la microscopie électronique comme illustré sur la Fig. 2.32 [101]. Il existe deux types de microscopie électronique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmissions (TEM). Les deux techniques nécessitent un vide de haute qualité.

#### La microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB utilise un pinceau d'électrons très fin, presque parallèle à la source, balayant l'échantillon et détectant les électrons secondaires émis afin de former une image point par point. La MEB ne permet donc d'inspecter que la surface d'un échantillon et ne donne aucune information sur la structure interne de l'échantillon. La MEB permet d'obtenir des informations sur la topographie mais également sur la composition de surface d'un échantillon et les images MEB sont en 3D. Il est également important de souligner que contrairement à la TEM, les échantillons nécessitent très peu de préparation pour être étudiés par MEB. Comme expliqué précédemment, la MEB ne s'intéresse pas qu'à l'émission des électrons secondaires mais également à tout un panel d'émissions permettant de remonter à diverses informations comme illustré sur la Fig. 2.32 [101]. Un exemple de schéma expérimental de MEB est illustré sur la Fig. 2.34 [101].

#### La microscopie électronique en transmission (TEM)

La TEM utilise un faisceau d'électrons suffisamment accélérés pour que la longueur d'onde soit de l'ordre du nanomètre. Il est possible d'atteindre des résolutions de 0.08 nm voire 0.04 nm dans certains cas de figure. L'imagerie TEM est réalisée à l'aide des électrons traversant la structure, il est donc possible d'obtenir des informations liées à la structure interne de l'échantillon étudié. Il est possible d'obtenir des informations sur la contrainte interne ou la structure cristalline par exemple, ce qui est impossible par MEB. Les images TEM sont en 2D. L'image optique est obtenue à l'aide d'un système de lentilles magnétiques projetant l'image électronique

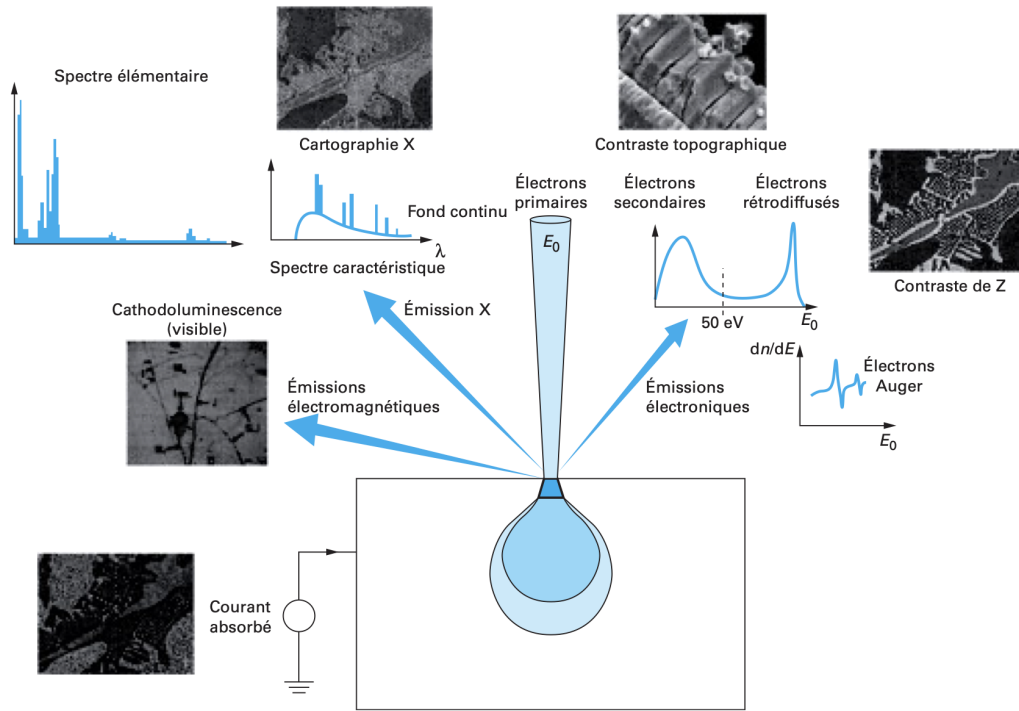


FIGURE 2.32 – Principales émissions électroniques et électromagnétiques provoquées par l’interaction d’un faisceau d’électrons primaires sur un échantillon [101].

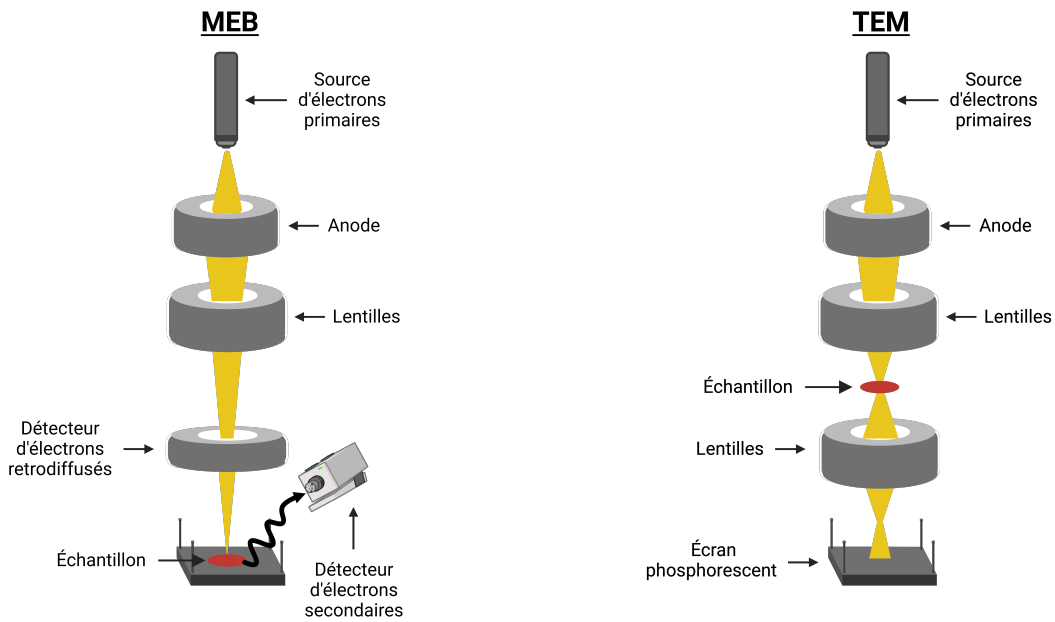


FIGURE 2.33 – Schéma illustrant la différence de disposition expérimentale entre la MEB et la TEM.

sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique. Pour les matériaux cristallins, il est possible de visualiser le cliché à l’aide de la diffraction. En général, les échantillons étudiés en TEM se doivent d’être d’épaisseur inférieure à 150 nm afin de récolter assez d’électrons transmis. Dans le cas où nous voulons une image à très haute résolution, il est même conseillé de travailler avec des épaisseurs inférieures à 30 nm. La différence de disposition expérimentale entre la MEB et la TEM est illustrée sur la Fig. 2.33.

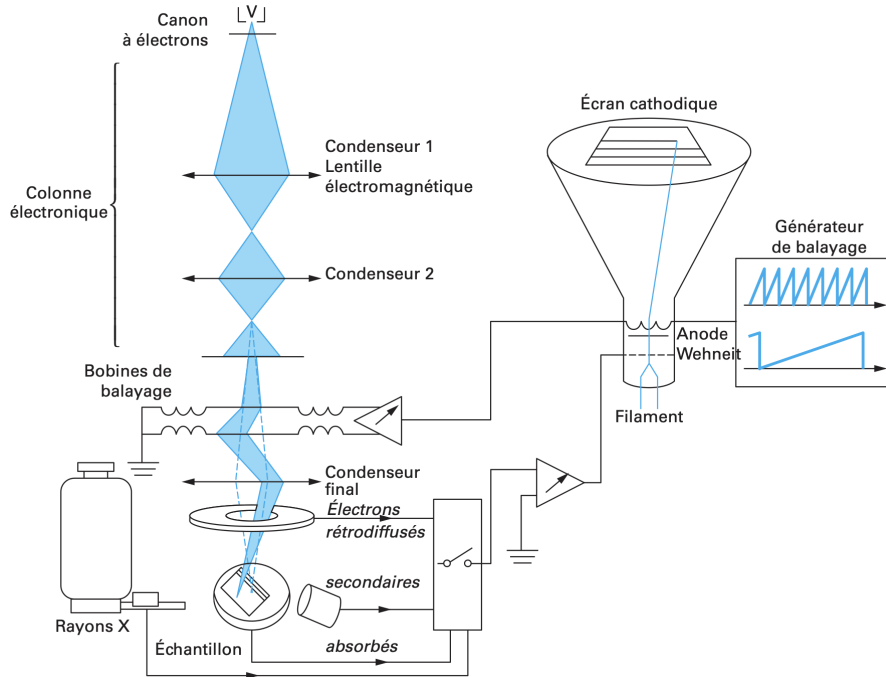


FIGURE 2.34 – Schéma expérimental d'un microscope à balayage électronique [101].

La limite de résolution transverse, c'est-à-dire la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués, est déterminée à l'aide de la théorie d'Abbe et se formalise telle que :

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin(\alpha)} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.29)$$

où  $NA = n \sin(\alpha)$  est l'ouverture numérique de l'objectif,  $\alpha$  étant le demi angle du cône de lumière maximum accessible,  $\lambda$  la longueur d'onde de l'illumination et  $n$  l'indice de réfraction optique.

### 2.7.4 La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique étudiant les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon excité par un faisceau d'électrons, permettant ainsi l'identification des éléments chimiques au sein d'un matériau. Cette méthode de spectroscopie n'a pas la résolution en eV nécessaire pour détecter les effets des liaisons entre atomes et ne permet donc de caractériser que la composition chimique élémentaire. Des concentrations allant jusqu'à  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  peuvent être détectées, la résolution spatiale est de l'ordre du nanomètre et l'erreur commise sur la composition chimique est d'environ 10%. Un schéma du dispositif expérimental est illustré sur la Fig. 2.35 [102]. Le détecteur se doit d'être le plus proche possible de l'échantillon afin de maximiser l'angle solide. En général, ce dernier a une valeur d'environ 0,25 stéradian, ce qui est faible comparé à d'autres techniques. Il est important de noter que l'amplitude du signal collecté par EDS est proportionnelle au numéro atomique  $Z$  des éléments. Par conséquent, la détection d'éléments légers ( $Z < 8$ , i.e. H, He, Li, Be, B, C, N et O) peut s'avérer compliqué étant donné les faibles niveaux de signal. D'autres techniques sont à préconiser pour des échantillons majoritairement composés de ces éléments chimiques. Il est possible d'effectuer l'EDS sur toute une surface et ainsi réaliser une « cartographie X élémentaire ». La sonde se déplace en effet sur toute la surface, en marquant des arrêts (de plusieurs secondes), afin de récolter le spectre sur toute la surface désirée. Cependant, cette technique est très chronophage. En effet, si l'on considère un temps de 2 secondes d'acquisition du spectre par point, il faudrait, pour une image composée de  $256 \times 256$  pixels, un

temps total d'acquisition d'environ 36h.

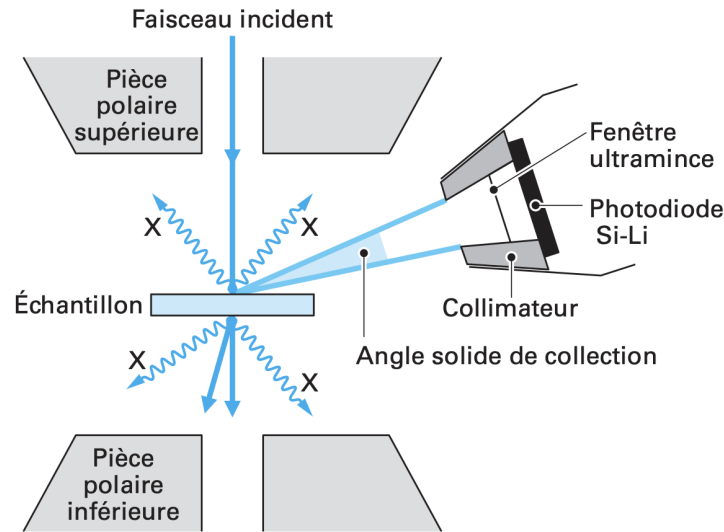


FIGURE 2.35 – Schéma du dispositif expérimental utilisé en spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) [102].

## 2.8 Conclusion

Dans ce chapitre deux dispositifs expérimentaux de radiométrie photothermique pour la caractérisation thermique d'échantillons multicouches minces ont été décrits. La première méthode, la radiométrie photothermique modulée (MPTR), est une méthode conçue pour une étude à basse fréquences ( $\sim 1\text{kHz} - 10\text{kHz}$ ). Cette dernière, de part sa gamme de fréquence, est particulièrement sensible à la résistance totale des dépôts et ne permet pas de discriminer les résistances d'interface entre les couches avec une grande précision. La seconde méthode, la radiométrie photothermique périodique pulsée (PPTR), permet de travailler à hautes fréquences (plusieurs MHz). Atteindre de si hautes fréquences permet cette fois-ci de pouvoir discriminer les résistances thermiques d'interface entre les couches avec grande précision. Ces deux méthodes combinées nous permettent de couvrir une gamme de fréquences très large et d'obtenir des informations à la fois sur les résistances thermiques totales et les résistances d'interface.

En plus d'une description détaillée des dispositifs eux mêmes, leurs limites ont été évoquées ainsi que les précautions à prendre pour une obtenir un signal expérimental de la plus haute qualité possible. Le lien entre les conditions expérimentales et d'éventuelles simplifications du modèle ont également été abordées. Ces dernières seront formalisées en détail dans le prochain chapitre.

Enfin, des méthodes d'analyse de la structure ont également été abordées. En effet, l'objectif principal de ce travail étant la caractérisation thermique de matériaux à changement de phase à hautes températures, il est crucial d'obtenir des informations sur l'évolution de la structure au cours de la chauffe. Ces méthodes d'analyse permettent d'obtenir des informations sur la répartition des atomes en fonction de la profondeur (ToF-SIMS, EDS et TEM), d'obtenir des informations sur l'état des surfaces (MEB) ainsi que l'évolution de l'agencement de la matière (Raman).

## Nomenclature

$f$	Fréquence d'excitation [ $s^{-1}$ ]	$\alpha$	Diffusivité thermique [ $m^2.s^{-1}$ ]
$L$	Longueur caractéristique de diffusion	$\delta r$	Écart spatial entre la zone excitée et mesurée [m]
$M$	Émittance [ $W.m^{-2}$ ]	$\Delta t_{reg}$	résolution de l'électronique [s]
$P$	Moment dipolaire [C.m]	$\Delta t_{an}$	dispersion de l'analyseur [s]
$R$	Ratio des variations d'émittance	$\Delta t_p$	Durée du pulse primaire d'ions [s]
$T$	Température [ $^{\circ}C$ ]	$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann [ $W.m^{-2}K^{-4}$ ]
$t_r$	Retard entre l'excitation et le signal mesuré [s]	$\tau$	Temps caractéristique de diffusion [s]
		$\Phi$	Déphasage [rad]

## Abréviations

EDS	Spectroscopie X à dispersion d'énergie
IR	Infrarouge
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage
MET/TEM	Microscopie électronique en transmission
MPTR	Radiométrie photothermique modulée
PPTR	Radiométrie photothermique périodiquement pulsée
PCRAM	Mémoire à changement de phase
RTC	Résistance thermique de contact
RTH	Résistance thermique
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol
VIS	Spectre visible

## Chapitre 3

# Modélisation du transport de chaleur dans les multicouches minces

### 3.1 Introduction

La diffusion de la chaleur par conduction dans les solides se fait par la propagation des phonons et par les électrons dans le cas des métaux et des semiconducteurs. Quand le libre parcours moyen des porteurs de charge est inférieur aux dimensions du milieu de propagation, alors les modèles en régime de Fourier deviennent valides. Il y a ainsi établissement d'un gradient de température au sein du milieu, la conduction thermique au sein de celui-ci peut donc être décrite avec une conductivité thermique  $\lambda$ . Concernant les alliages de chalcogénures étudiés dans le cadre de ce travail, pour des températures allant de 300 K à 700K, le libre parcours moyen des phonons est inférieur à 2 nm dans une configuration cristalline [103, 104] et inférieure à 1 nm dans une configuration amorphe. Ainsi, la conduction de la chaleur dans des multicouches constitués de couches d'épaisseurs supérieures à 2 nm peut être décrite théoriquement par l'équation de la chaleur. Dans le cadre d'un multicouche, le formalisme des quadripôles [105] est efficace pour calculer la température en face avant et en face arrière de l'échantillon. Ce formalisme est d'un grand intérêt pour la radiométrie photothermique étant donné que les mesures d'émission propre (celle-ci étant proportionnelle à la température pour de petites variations en température) se font en face avant ou en face arrière. Ainsi, il est aisé de rajouter ou d'enlever des couches dans nos modèles selon nos hypothèses tout en gardant une formulation compacte. Cette modélisation bien connue de la littérature repose très souvent sur les transformées intégrales (Hankel, Laplace, Fourier etc...). L'originalité du travail présenté est liée à la méthode inverse ainsi qu'à la modélisation intégrale de notre banc expérimental, elle se décline en plusieurs points :

- Une analyse des fonctions de sensibilité des paramètres par rapport au temps  $t_n$  de normalisation du signal. En effet, le détecteur IR de notre chaîne de mesure n'étant pas calibré en température et n'ayant pas d'information sur le flux absorbé par l'échantillon nous sommes contraints d'étudier les variations relatives de température provoquées par la source d'excitation. Traditionnellement, la normalisation du signal est réalisée par rapport au maximum de ce signal au temps  $t_M$ . Or, nous avons pu mettre en évidence qu'en choisissant un temps optimal  $t_{opt}$  il était possible de réduire la dépendance linéaire entre les fonctions de sensibilité des paramètres et ainsi de faciliter l'identification de ces paramètres par méthode inverse. Le temps  $t_{opt}$  dépend de la configuration expérimentale et des propriétés thermiques, il a été possible d'observer un changement de la valeur de  $t_{opt}$  en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, lorsque l'on essaie d'identifier plusieurs paramètres en même temps lors de problèmes de thermique, l'unicité de la solution n'est pas toujours garantie. Le problème est dit « mal posé » (« ill posed » en



anglais), c'est-à-dire que plusieurs combinaisons de paramètres sont solutions du problème. La dépendance linéaire des fonctions de sensibilité des paramètres est un des indicateurs d'un problème « mal posé », c'est pourquoi réduire cette dépendance à l'aide d'une méthode de normalisation innovante est important. Il est désormais plus facile de trouver l'unique solution physique possible à notre problème. Malheureusement, dans certains cas l'optimisation de la normalisation par rapport à  $t_{opt}$  est compliquée. En effet, il arrive que le temps optimal de normalisation  $t_{opt}$  soit trop dépendant des paramètres recherchés. Dans ce cas là, sans a priori sur la valeur du paramètre recherché, il est difficile d'estimer clairement un temps optimal  $t_{opt}$ . C'est pourquoi, les limites de cette méthode seront également abordées.

- Une méthode d'optimisation Bayésienne, pour minimiser l'écart entre le modèle et les données expérimentales, couplée à des calculs théoriques issus de la physique de la matière condensée. Elle est notamment utilisée pour l'estimation théorique de la conductivité thermique et des résistances thermiques d'interface entre les couches. Ces calculs théoriques permettent d'obtenir des informations « a priori » sur l'expérimentation et permettent d'initialiser notre méthode Bayésienne se basant sur l'algorithme Metropolis-Hastings (MH) faisant lui-même partie des méthodes de Monte Carlo avec Chaînes de Markov (MCMC) [106, 107, 108]. L'intérêt des méthodes MCMC est la possibilité d'inclure des incertitudes sur les paramètres connus plus rigoureusement qu'avec des méthodes de descente du gradient (Levenberg-Marquardt, Méthode de Newton etc...), ainsi que de limiter les inconvénients de ces dernières lorsque les paramètres recherchés ont plusieurs décades de différence. En effet, le calcul et l'inversion de la matrice Jacobienne est indispensable aux méthodes de descente du gradient et celle-ci peut se retrouver très mal conditionnée lorsque l'on cherche des conductivités thermiques et des résistances thermiques d'interface simultanément (8-10 décades d'écart sur les valeurs numériques).
- Les calculs issus de la physique de la matière condensée sont des modèles faisant appel à des principes de physique quantique et statistique décrivant la conduction thermique dans les couches cristallines étudiées en considérant l'aspect vibratoire du réseau atomique. De même, pour calculer la valeur des résistances thermiques d'interface théorique, le modèle de désaccord de diffusion de phonon ou (Diffuse Mismatch Model (DMM) en anglais) [109] est un des modèles fréquemment utilisé. Concernant le calcul théorique de conductivité thermique minimale pour les matériaux amorphes, le modèle de Cahill-Pohl [110, 111, 112, 113, 114, 115] est également un des plus populaires. Le modèle de Slack [116, 117] est également abordé, ce modèle permet l'estimation de la conductivité thermique des matériaux cristallins à haute température. Ces trois modèles se basent sur la propagation des phonons comme moyen de description direct de la conduction de la chaleur à l'échelle atomique.
- Une considération intégrale de notre chaîne de mesure ainsi que les biais possiblement induits lorsque nous travaillons aux temps courts. En effet, l'échantillonnage et l'enregistrement du signal sur le banc expérimental PPTR se fait sur quelques centaines de nanosecondes seulement. En travaillant sur de tels temps caractéristiques, une description temporelle précise de notre source d'excitation laser est donc nécessaire ainsi qu'une connaissance de la fonction de transfert de notre détecteur IR (temps de montée et retard). La considération de tous ces facteurs amène à la construction d'une fonction de transfert globale liée au banc expérimental permettant de décrire mathématiquement de façon précise le phénomène observé.

Dans ce chapitre, nous rappellerons en premier lieu comment établir la réponse impulsionnelle d'un système simple (mur) à l'aide de la technique des transformées intégrales. Dans un second temps, nous verrons comment le formalisme des quadripôles nous permet de formuler les températures en face arrière et face avant de manière aisée même lorsque nous avons plusieurs couches superposées. L'explication sera faite sous forme de « blocs élémentaires » et une illustration sur un cas complexe sera montrée ultérieurement afin de donner un exemple

permettant de combiner ces blocs élémentaires. Nous discuterons ensuite des moyens déployés pour modéliser notre banc expérimental PPTR et pourquoi cela est nécessaire. Nous poursuivrons sur l'exploitation du modèle par méthode inverse en expliquant les conditions nécessaires à une inversion efficace, tout en présentant différents algorithmes d'optimisation. Finalement, les calculs théoriques issus de la physique de la matière condensée seront abordés.

## 3.2 Réponse de l'échantillon à une perturbation thermique en régime de Fourier

### 3.2.1 Résolution de l'équation de la diffusion de la chaleur pour un mono-couche

Si nous nous plaçons dans le régime de Fourier, il est possible d'utiliser l'équation de la chaleur pour décrire le transfert de chaleur par conduction. Dans un premier temps, intéressons-nous à un mur monocouche orthotrope  $(\vec{r}, \vec{z})$  isolé en face arrière et aux bords comme illustré dans la Figure 3.1.

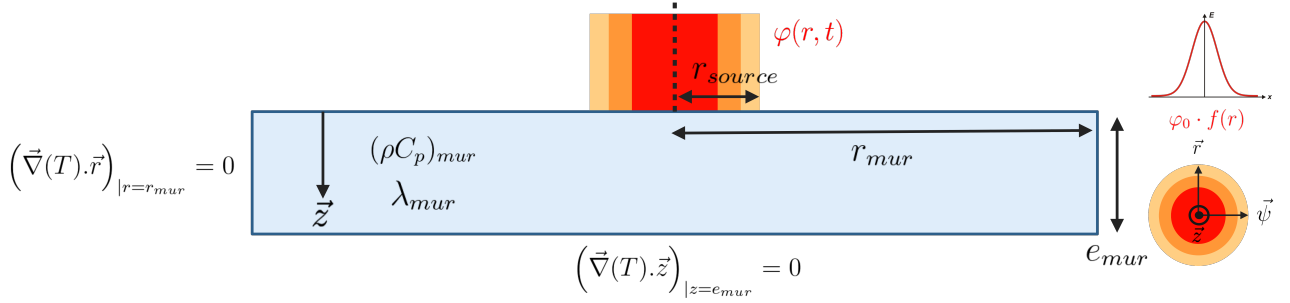


FIGURE 3.1 – Schéma d'un mur chauffé par une source circulaire Gaussienne selon son rayon et symétrique angulairement. La face arrière et les bords sont considérés isolés.

Il est possible de décrire le transfert de chaleur au sein de ce mur avec l'équation de Fourier, ce qui donne en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha^r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \alpha^z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad 0 < r < r_{mur}, \quad 0 < z < e_{mur}, \quad t > 0 \quad (3.1)$$

où  $\alpha^i = \lambda^i / (\rho^i C_p^i)$  est la diffusivité thermique du mur avec  $\rho$  étant la masse volumique et  $C_p$  la capacité thermique massique et l'indice  $i$  désigne la direction associée  $\{\vec{r}, \vec{z}\}$ . Il n'y a pas de dérivée partielle selon l'angle  $\Psi$  car nous considérons la source axisymétrique, ainsi  $\partial T / \partial \psi = 0$ . Les conditions aux limites en face avant, en face arrière et sur les bords s'expriment telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla}(T) \cdot \vec{z} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad z = e_{mur}, \quad 0 < r < r_{mur}, \quad t > 0 \\ -\lambda^z \vec{\nabla}(T) \cdot \vec{z} = \varphi_0 e^{-\left(\frac{2r^2}{r_{source}^2}\right)}, \quad z = 0, \quad 0 < r < r_{mur}, \quad t > 0 \\ \vec{\nabla}(T) \cdot \vec{r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} r = r_{mur}, \quad 0 < z < e_{mur}, \quad t > 0 \\ r = 0, \quad 0 < z < e_{mur}, \quad t > 0 \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (3.2)$$

Concernant la condition initiale, elle est considérée homogène et nulle dans tout l'échantillon :

$$T = 0, \quad 0 \leq r \leq r_{mur}, \quad 0 \leq z \leq e_{mur}, \quad t = 0 \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Utilisation des transformées intégrales

Afin de simplifier la résolution de l'équation 3.1, il est possible de recourir aux transformées intégrales. Les plus communément utilisées sont la transformée de Laplace, de Hankel et de Fourier. Si la condition initiale est homogène, l'utilisation de la transformée de Laplace permet de simplifier la dérivée partielle en temps. La transformée de Laplace de la température est définie telle que :

$$\mathcal{L}\{T(z, r, t)\} = \theta(z, r, p) = \int_0^{\infty} T(z, r, t)e^{-pt} dt \quad (3.4)$$

où  $p$  est la variable de Laplace et  $\theta$  la transformée de Laplace de la température  $T$ . En appliquant cette transformée à la relation 3.1, il s'en suit :

$$p\theta = \alpha^r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \alpha^z \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad 0 < r < r_{mur}, \quad 0 < z < e_{mur} \quad (3.5)$$

En appliquant la transformée de Laplace aux conditions limites et initiale, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \\ -\lambda^z \vec{\nabla}(\theta) \cdot \vec{z} = \frac{\varphi_0}{p} e^{-\left(\frac{2r^2}{r_{source}^2}\right)} \\ \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \end{array} \right. , \begin{array}{l} z = e_{mur}, \quad 0 < r < r_{mur} \\ z = 0, \quad 0 < r < r_{mur} \\ \left\{ \begin{array}{l} r = r_{mur}, \quad 0 < z < e_{mur}, \quad t > 0 \\ r = 0, \quad 0 < z < e_{mur}, \quad t > 0 \end{array} \right. \end{array} \quad (3.6)$$

Lorsque l'on rencontre une symétrie cylindrique, la transformée de Hankel est un outil permettant de simplifier la dérivée partielle dans la direction radiale. La transformée de Hankel est définie telle que :

$$\mathcal{H}\{\theta(z, r, t)\} = \bar{\theta}(z, k, t) = \int_0^{\infty} \theta(z, r, t) J_0(k_0 r) dr$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0 et  $k$  est la variable de Hankel. En appliquant la transformée de Hankel à la relation 3.5, il vient :

$$\frac{p}{\alpha^z} \bar{\theta} = -\frac{\lambda^r}{\lambda^z} k^2 \bar{\theta} + \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} \quad (3.7)$$

Les conditions aux limites après transformée de Hankel deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} = 0 \\ -\lambda^z \vec{\nabla}(\bar{\theta}) \cdot \vec{z} = \frac{\varphi_0}{2r_{source}^2} e^{-k_n^2/(4r_{source}^2)} \end{array} \right. , \begin{array}{l} z = e_{mur} \\ z = 0 \end{array} \quad (3.8)$$

La condition à la limite portant sur la direction radiale (dernière ligne relation (3.6), après transformée de Hankel), mène à l'identification des différents modes (ou valeurs propres) du problème. En effet, pour des bords isolés, il est possible de mettre en évidence l'équation transcendante :

$$\mathcal{H}\left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=r_{mur}} \right\} = J_1(kr_{mur}) = 0 \quad (3.9)$$

Le détail se trouve en Annexe A.1. Les solutions [118, 119] de l'équation 3.9 s'expriment telles que :

$$k_n r_{mur} \approx \pi \left( n + \frac{1}{4} \right) - \frac{3}{8\pi \left( n + \frac{1}{4} \right)}, \quad k_0 = 0 \quad (3.10)$$

Maintenant que les valeurs propres du problème ont été identifiées, il est temps de calculer la solution finale

en sommant les solutions propres à chaque mode :

$$\bar{\theta} = \sum_{n=0}^N \bar{\theta}_n(z, k_n, p) \quad (3.11)$$

où  $N$  est le nombre de modes considérés. Le choix de  $N$  est crucial dans le calcul d'une solution précise. En effet, une insuffisance de modes mènera à une solution analytique peu fiable, tandis que trop de modes mènera à une solution analytique fiable mais très coûteuse en temps de calcul pour un bénéfice moindre. Une discussion plus approfondie sur le choix de ce paramètre est proposée en Annexe A.2.

Il est important de souligner que l'expression de  $\bar{\theta}_n(z, k_n, p)$  peut être établie par divers moyens. Nous pouvons par exemple calculer la réponse impulsionnelle puis faire un produit de convolution par une distribution Gaussienne spatiale (liée à la source) ou résoudre directement l'équation aux dérivées partielles (équation 3.7) en intégrant la source.

### 3.2.3 Transformées inverses

Une fois la solution obtenue dans l'espace de Laplace et de Hankel, il est nécessaire de calculer les transformées inverses pour retrouver une solution décrivant les phénomènes dans l'espace réel. Il est important de noter que dans le cas d'un banc expérimental utilisant une configuration où l'excitation est modulée à une fréquence  $f$ , il n'est pas toujours nécessaire de revenir dans l'espace temporel. En effet, il est possible de travailler dans l'espace de Laplace et de raisonner en terme de fréquences et non plus de temps. Pour ce faire, il suffit de substituer  $p$  par  $j\omega = 2j\pi f$ .

#### Transformée inverse de Hankel

La transformée inverse de Hankel s'exprime telle que :

$$\theta(z, r, p) = \int_0^\infty \bar{\theta}(z, k_n, p) J_0(k_n r) k_n dk \quad (3.12)$$

Le théorème des transformées intégrales [119] permet d'approximer la relation ci dessus telle que :

$$\theta(z, r, p) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta_n(r)}{I_n} \bar{\theta}(z, k_n, p) \quad (3.13)$$

où  $\beta$  sont les fonctions propres et  $I_n$  est la norme de chaque mode  $n$ . Dans notre problème, ces paramètres s'expriment tels que :

$$\beta_n(r) = J_0(k_n r) \quad (3.14)$$

$$I_n = \int_0^{r_{mur}} r J_0(k_n r)^2 dr \quad (3.15)$$

Ce qui donne au final pour la norme :

$$I_n = \frac{2}{r_{mur}^2 J_0(k_n r_{mur})^2} \quad (3.16)$$

D'autres exemples d'expression de  $\beta$  et  $I$  sont explicités pour d'autres conditions aux limites en Annexe A.3. Finalement, la température dans l'espace de Laplace s'écrit telle que :

$$\theta(z, r, p) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2J_0(k_n r)}{r_{mur}^2 J_0(k_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(z, k_n, p) \quad (3.17)$$

Si nous considérons la moyenne de  $\theta$  à la surface  $z = 0$  sur un disque de rayon  $r_{det}$ , on obtient :

$$\langle \theta(0, r, p) \rangle_{r_{det}, z=0} = \frac{2}{r_{mur}^2} \bar{\theta}(z, 0, p) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4J_1(k_n r_{det})}{k_n r_{det} r_{mur}^2 J_0(k_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(0, k_n, p) \quad (3.18)$$

Le calcul de la moyenne sur la surface de l'élément sensible est détaillé en Annexe A.4.

### Transformée inverse de Laplace

La transformée inverse de Laplace s'exprime telle que :

$$T(z, r, t) = \mathcal{L}^{-1}\{\theta(z, r, p)\} = \frac{1}{2\pi j} \int_{\gamma-j\infty}^{\gamma+j\infty} \theta(z, r, p) e^{pt} dp \quad (3.19)$$

où  $\gamma$  est une constante choisie telle que l'intégration évite toutes les singularités de  $\theta$ . Il arrive parfois que la transformée de Laplace inverse soit calculable analytiquement et soit répertoriée dans des tables, cependant les fonctions restent en majorité trop complexes pour obtenir une solution analytique. Il faut donc faire appel à des méthodes d'intégration numériques. Il existe des dizaines d'algorithmes pour calculer les transformées inverses de Laplace. Certains « review papers » [120, 121] proposent même une étude comparative de ces algorithmes. Ils se regroupent en général en quatre catégories : décomposition en série de Fourier, décomposition sur la base des fonctions de Laguerre, combinaison de fonctionnelles de Gaver ou bien calcul complexe sur les contours de Bromwich. L'algorithme que nous avons décidé d'utiliser dans nos problèmes est un algorithme basé sur le calcul complexe sur les contours de Bromwich, c'est l'algorithme de De Hoog [122]. Cet algorithme a comme principal défaut d'être un des plus lents à calculer la transformée inverse et de nécessiter une bonne définition de  $\gamma$ . Cependant, il est extrêmement robuste et ne pose aucun problème sur des temps très courts. Il a également l'avantage de ne pas nécessiter de pas de temps constant et peut donc être utilisé sur une échelle de temps logarithmique. L'algorithme de De Hoog s'établit en appliquant la méthode des trapèzes à l'équation 3.19 avec un pas  $\pi/\delta t$  :

$$T(z, r, t) = \frac{1}{2\pi} e^{\gamma t} \left[ \frac{\bar{\theta}(\gamma)}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} Re \left[ \bar{\theta} \left( \gamma + \frac{jk\pi}{\delta t} \right) e^{j\omega t} \right] e^{jk\pi t/\delta t} \right] \quad (3.20)$$

Cette série converge lentement, De Hoog utilise un accélérateur basé sur les approximants de Padé [123, 124] pour estimer la série sous la forme de fractions dont les numérateurs et dénominateurs se définissent par récurrence.

Il est important de noter que cette méthode n'est pas adaptée pour les fonctions périodiques quand leur argument s'éloigne de 0. En effet, l'algorithme de De Hoog utilise le développement en série de Taylor (via l'accélérateur de Padé) pour calculer la transformée inverse de Laplace. Hors, nous savons que, pour les fonctions périodiques, leurs développements en série de Taylor ont une vitesse de convergence très faible quand leur argument s'éloigne de 0. Afin d'illustrer ces propos, la transformée inverse de la Laplace pour la fonction  $\cos(t)$  a été calculée en considérant le développement de Taylor à différents ordres  $M$ . Le résultat est reporté en Fig. 3.2. Comme nous le remarquons, afin d'estimer correctement la transformée inverse de la fonction  $\cos(t)$  sur 30 secondes, nous avons tout de même besoin d'aller jusqu'à l'ordre 40. Si nous augmentions le temps de simulation ou que nous réduisions la période du cosinus, il faut considérer un ordre encore plus grand. A titre d'exemple, pour calculer la transformée inverse de  $\cos(t)$  sur les 100 premières secondes, l'ordre  $M = 1000$  n'est pas suffisant. Pour les fonctions périodiques, l'algorithme de Den Iseger [125] est particulièrement adapté puisque celui-ci utilise la FFT pour faire la transformée inverse de Laplace.

#### 3.2.4 Utilisation du formalisme des quadripôles pour un multicouche

Comme expliqué à la fin de la sous section 3.2.2,  $\overline{\theta(z, r, p)}$  peut être établie de plusieurs manières. Dans cette sous section nous allons aborder le formalisme des quadripôles pour établir l'expression de la température

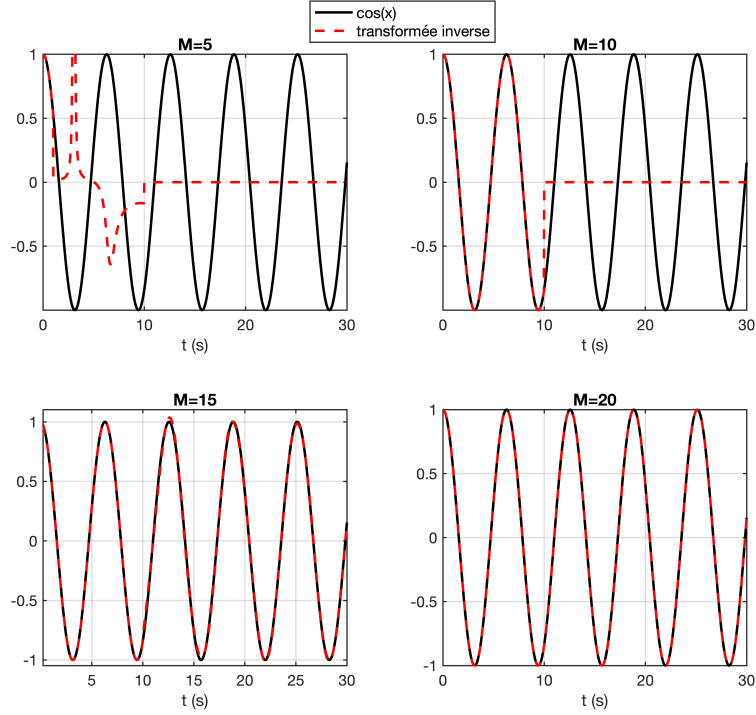


FIGURE 3.2 – Transformée inverse de Laplace de la fonction  $\cos(t)$  pour différents ordres  $M$  du développement en série de Taylor.

dans l'espace de Hankel. L'utilisation de ce formalisme est un réel atout lorsque l'on a affaire à des échantillons multicouches et lorsque nous nous intéressons spécifiquement à leur température en face avant et face arrière. Dans cette sous section, nous allons aborder différents « blocs élémentaires » (matrices quadripolaires) de manière isolée puis ensuite nous verrons comment les combiner pour décrire un problème complexe.

### Mur Simple

Considérons la configuration illustrée sur la Fig. 3.1 et repartons de l'équation 3.7. Cette équation admet une solution de la forme :

$$\bar{\theta}(z, k_n, p) = K_1(k_n, p)\cosh(q_n z) + K_2(k_n, p)\sinh(q_n z) \quad (3.21)$$

avec :

$$q_n = \sqrt{k_n \frac{\lambda^r}{\lambda^z} + \frac{p}{\alpha^z}} \quad (3.22)$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont les fonctions dépendantes des conditions aux limites. Le flux s'exprime tel que :

$$\bar{\Phi}(z, k_n, p) = -\lambda^z S \frac{\partial \bar{\theta}(z, k_n, p)}{\partial z} \quad (3.23)$$

$$\bar{\Phi}(z, k_n, p) = -\lambda^z S q_n (K_1(k_n, p)\sinh(q_n z) - K_2(k_n, p)\cosh(q_n z)) \quad (3.24)$$

En évaluant les relations 3.21 et 3.24 en  $z = 0$  et  $z = e$ , il est possible d'établir un système d'équation :

$$\bar{\theta}(0, k_n, p) = K_1(k_n, p) \quad (3.25)$$

$$\bar{\theta}(e, k_n, p) = K_1(k_n, p)\cosh(q_n e) + K_2(k_n, p)\sinh(q_n e) \quad (3.26)$$

$$\bar{\Phi}(0, k_n, p) = -\lambda^z S q_n K_2(k_n, p) \quad (3.27)$$

$$\bar{\Phi}(e, k_n, p) = -\lambda^z S q_n K_1(k_n, p)\sinh(q_n e) - \lambda^z S q_n K_2(k_n, p)\cosh(q_n e) \quad (3.28)$$

Après avoir exprimé les relations 3.26 et 3.28 en fonction des relations 3.27 et 3.25,  $K_1$  et  $K_2$  se simplifient. En arrangeant le tout sous forme matricielle, il est possible d'écrire :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}(0, k_n, p) \\ \bar{\Phi}(0, k_n, p) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \cosh(q_n e) & \frac{1}{\lambda^z q_n S} \sinh(q_n e) \\ \lambda^z q_n S \sinh(q_n e) & \cosh(q_n e) \end{bmatrix}}_{\mathcal{M}=\text{matrice quadripolaire} \equiv \text{quadripôle}} \begin{bmatrix} \bar{\theta}(e, k_n, p) \\ \bar{\Phi}(e, k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

Nous pouvons remarquer que  $\det(M) = 1$ , ce qui permet d'établir la réciproque :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}(e, k_n, p) \\ \bar{\Phi}(e, k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(q_n e) & -\frac{1}{\lambda^z q_n S} \sinh(q_n e) \\ -\lambda^z q_n S \sinh(q_n e) & \cosh(q_n e) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}(0, k_n, p) \\ \bar{\Phi}(0, k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Une analogie entre propagation du courant en régime sinusoïdal et le transfert thermique unidirectionnel en régime transitoire peut être établie :

Intensité du courant électrique I	—————>	Flux de chaleur dans l'espace de Hankel $\bar{\Phi}(z, k_n, p)$
Potentiel électrique U	—————>	Température dans l'espace de Laplace $\bar{\theta}(z, k_n, p)$
Impédance électrique $Z_e$	—————>	Impédance thermique $Z_t$

La relation quadripolaire 3.29 peut être représentée par le schéma électrique illustré en Fig. 3.3.

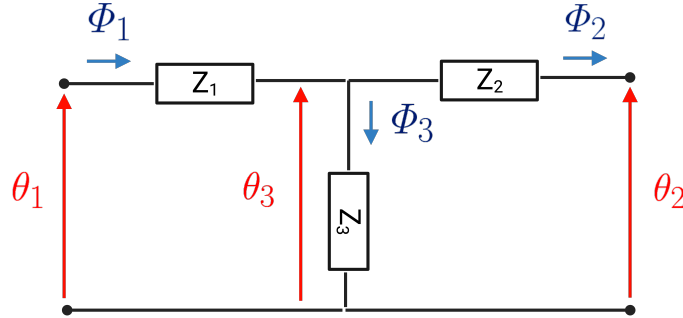


FIGURE 3.3 – Schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire  $\mathcal{M}$  d'un mur simple en régime variable.

En utilisant la loi des mailles et la loi d'Ohm avec la relation (3.29), nous trouvons :

$$Z_1 = Z_2 = \frac{\cosh(q_n e) - 1}{\lambda^z S q_n \sinh(q_n e)} \quad (3.31)$$

$$Z_3 = \frac{1}{\lambda^z S q_n \sinh(q_n e)} \quad (3.32)$$

Il est important de souligner que l'utilisation des fonctions hyperboliques peut créer des problèmes lors de simulations numériques lorsque l'argument est trop grand [126], il est donc conseillé d'utiliser, lorsque cela est possible, la fonction exponentielle à argument négatif.

### Échange convectif

Considérons maintenant un échange convectif sur la surface supérieure du mur simple ( $z = 0$ ). La température en surface et le flux s'expriment par conséquent tels que :

$$\bar{\theta}_{mur}(0, k_n, p) = \bar{\theta}_{fluide} + \frac{\bar{\Phi}(0, k_n, p)}{hS_{échange}} \quad (3.33)$$

$$\bar{\Phi}(0, k_n, p) = hS_{échange}(\bar{\theta}_{fluide}(0, k_n, p) - \bar{\theta}_{mur}(0, k_n, p)) \quad (3.34)$$

où  $h$  est le coefficient d'échange par convection. Ainsi, sous forme matricielle on obtient :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_{fluide}(0, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_{fluide}(0, k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{hS_{échange}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_{mur}(0, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_{mur}(0, k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

Le schéma électrique correspondant à la matrice quadripolaire exprimée équation 3.35 est représenté en Fig. 3.4.

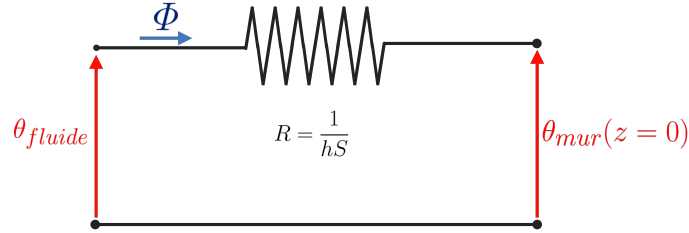


FIGURE 3.4 – Schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire pour un échange convectif.

### Résistance de contact entre deux murs

Lors de l'étude d'échantillons multicouches, la prise en considération des résistances thermiques de contact  $RTC$  est indispensable. Si nous nous intéressons au cas du transfert de chaleur à travers une résistance thermique de contact à l'interface entre deux solides (illustré sur la Fig. 3.5), alors la température et le flux s'écrivent tels que :

$$\bar{\theta}_1(z_i, k_n, p) = RTC_{1/2} \bar{\Phi}_i(z_i, k_n, p) + \bar{\theta}_2(z_i, k_n, p) \quad (3.36)$$

$$\bar{\Phi}_i(z_i, k_n, p) = \frac{\bar{\theta}_2(z_i, k_n, p) - \bar{\theta}_1(z_i, k_n, p)}{RTC_{1/2}} \quad (3.37)$$

En utilisant le formalisme des quadripôles, il vient :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_1(z_i, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_i(z_i, k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & RTC_{1/2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_2(z_i, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_i(z_i, k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

La relation 3.38 est analogue à la relation 3.35, par conséquent le schéma électrique décrivant les deux matrices quadripolaires sera le même (Fig. 3.4).

### Milieu semi-infini

En fonction des durées de mesures expérimentales, des dimensions géométriques de notre problème ou bien des temps d'excitation, il arrive que la perturbation thermique appliquée sur une surface n'atteigne jamais la surface à l'autre extrémité. Le milieu est donc considéré comme semi-infini, c'est-à-dire que sa condition à la



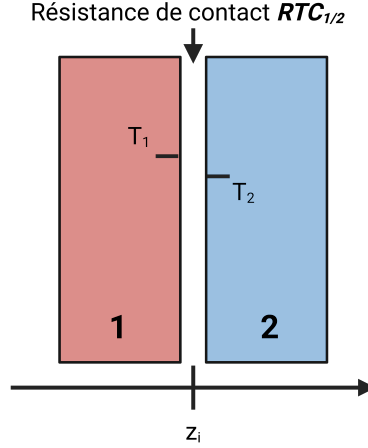


FIGURE 3.5 – Schéma de deux milieux solides avec résistance thermique de contact  $RTC_{1/2}$ .

limite inférieure reste égale à la température de la condition initiale. Dans le cas décrit sous section 3.2.1, cela s'exprime tel que :

$$\bar{\theta}(e, k_n, p) = 0 \quad (3.39)$$

Si nous décidons de résoudre l'équation 3.7 en utilisant la forme exponentielle et non plus les fonctions hyperboliques, il s'en suit :

$$\bar{\theta}(z, k_n, p) = K_1(k_n, p)e^{-q_n z} + K_2(k_n, p)e^{q_n z} \quad (3.40)$$

Comme la température quand  $\lim_{z \rightarrow \infty} \bar{\theta}(z, k_n, p)$  doit être finie, il est possible d'en déduire que  $K_2(k_n, p) = 0$ . Par conséquent :

$$\bar{\theta}(z, k_n, p) = K_1(k_n, p)e^{-q_n z} \quad (3.41)$$

$$\bar{\Phi}(z, k_n, p) = \lambda^z S q_n K_1(k_n, p)e^{-q_n z} \quad (3.42)$$

En utilisant l'effusivité thermique  $E^z = \sqrt{\rho^z C_p^z \lambda^z}$ , l'expression 3.42 devient :

$$\bar{\Phi}(z, k_n, p) = E^z S \sqrt{k_n \frac{\lambda^r}{\lambda^z} + \frac{p}{\alpha^z}} \bar{\theta}(z, k_n, p) \quad (3.43)$$

Finalement sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}(z, k_n, p) \\ \bar{\Phi}(z, k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\theta}(z, k_n, p) \\ E^z S \sqrt{k_n \frac{\lambda^r}{\lambda^z} + \frac{p}{\alpha^z}} \bar{\theta}(z, k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

Le schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire est représenté en Fig. 3.6 .

### Exemple d'un problème complexe : mur multicouche avec convection

Maintenant, considérons le cas où l'objet d'étude est la succession de 3 murs avec un échange convectif aux deux extrémités. Le problème est schématisé sur la Fig. 3.7.

C'est ici que le formalisme des quadripôles prend tout son sens. En effet, en multipliant les matrices quadripolaires  $M$  de chaque problème élémentaire (dans le sens de propagation de l'excitation), la solution du problème pour la face avant s'exprime aisément. La solution du problème s'exprime alors telle que :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_1(0, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_1(0, k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{h_1} S_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_n^{(1)} & B_n^{(1)} \\ C_n^{(1)} & D_n^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & R_{12} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_n^{(2)} & B_n^{(2)} \\ C_n^{(2)} & D_n^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & R_{23} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_n^{(3)} & B_n^{(3)} \\ C_n^{(3)} & D_n^{(3)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{-1}{h_2 S_2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_3(x_3, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_3(x_3, k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

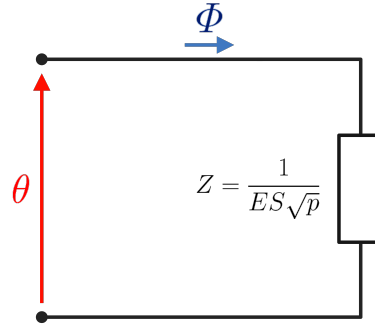


FIGURE 3.6 – Schéma électrique équivalent de la matrice quadripolaire d'un milieu semi infini homogène en régime variable.

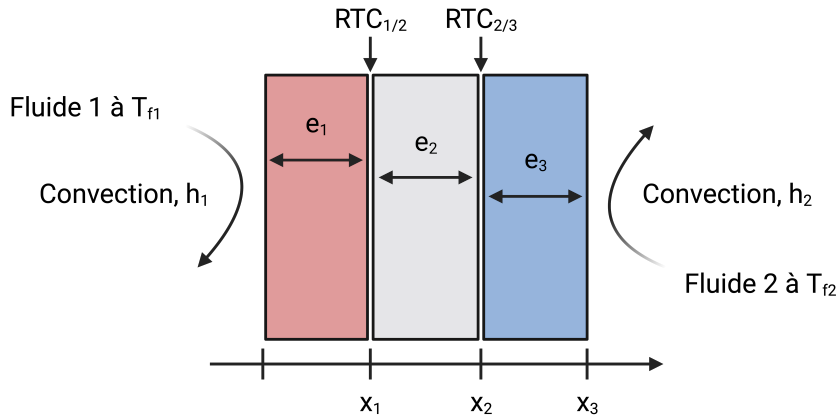


FIGURE 3.7 – Schéma d'un mur multicouche avec convection aux extrémités.

Si nous remplaçons le mur en face arrière avec convection par un milieu semi-infini, la solution devient :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_1(0, k_n, p) \\ \bar{\Phi}_1(0, k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{h_1} S_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_n^{(1)} & B_n^{(1)} \\ C_n^{(1)} & D_n^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & R_{12} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_n^{(2)} & B_n^{(2)} \\ C_n^{(2)} & D_n^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & R_{23} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_3(k_n, p) \\ E_3 S_3 q_n^{(i)} \bar{\theta}_3(k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.46)$$

avec :

$$A_n^{(i)} = D_n^{(i)} = \cosh(q_n^{(i)} e_i) \quad (3.47)$$

$$C_n^{(i)} = \lambda_i^x q_n^{(i)} S_i \sinh(q_n^{(i)} e_i) \quad (3.48)$$

$$B_n^{(i)} = \frac{\sinh(q_n^{(i)} e_i)}{\lambda_i^x q_n^{(i)} S_i} \quad (3.49)$$

$$q_n^{(i)} = \sqrt{k_n \frac{\lambda_i^r}{\lambda_i^x} + \frac{p}{\alpha_i^x}} \quad (3.50)$$

La configuration formalisée dans la relation 3.46 est très proche de la configuration expérimentale des échantillons caractérisés dans le cadre de ce travail.

### 3.2.5 Hypothèses simplificatrices

Il est possible parfois, dépendamment de la configuration expérimentale, de simplifier notre modèle. En effet, il arrive que dans certains cas, certains phénomènes soient complètement négligeables. Une liste, non exhaustive, des hypothèses simplificatrices les plus fréquemment utilisables est détaillée ci-dessous.

Les simplifications du modèle sont utiles pour ne pas perdre de vue les composantes essentielles de la diffusion de la chaleur pour une configuration expérimentale donnée, mais aussi, elles permettent de réduire le temps de calcul dans de nombreux cas. Une réduction du temps de calcul est un attribut non négligeable, d'autant

$g$ [ $m.s^{-2}$ ]	$\beta$ [ $K^{-1}$ ]	$\alpha$ [ $m^2.s^{-1}$ ]	$\nu$ [ $m^2.s^{-1}$ ]	$T_s$ [K]	$T_\infty$ [K]	$L_{DMPTR}$ [m]	$L_{DPTR}$ [m]
9.81	$618 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$	773	273	$10^{-3}$	$10^{-5}$

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des propriétés thermiques de l’argon à 500°C.

plus lors de l’utilisation de méthode de minimisation Bayésiennes (ou stochastiques en général) nécessitant de multiples calculs de la sortie du modèle.

### Pertes thermiques par convection/conduction négligeables avec le fluide ambiant

Les pertes thermiques par convection sont en général négligeables lors d’expériences aux temps très courts. Dans le cadre de notre configuration expérimentale MPTR le temps caractéristique de mesure est de l’ordre de la milliseconde tandis que pour PPTR elle est de l’ordre du dixième de microseconde. Sachant également que les mesures sont réalisées sous atmosphère contrôlée (argon quasi-statique), seule la convection naturelle peut être considérée. Dans le cadre d’une convection naturelle, pour des temps caractéristiques précédemment décrits, et à 500°C, nous savons que la profondeur de diffusion  $L_D$  dans l’air n’est tout de même que de quelques millimètres tout au plus pour MPTR et quelques centièmes de millimètres pour PPTR . En s’intéressant au nombre de Rayleigh ( $Ra$ ), nombre adimensionnel caractérisant le transfert de chaleur au sein d’un fluide, nous sommes capables de déterminer si les pertes thermiques par convection sont négligeables ou non. Ce dernier s’exprime tel que :

$$Ra = \frac{g\beta}{\nu\alpha} (T_s - T_\infty) L_D^3$$

où  $g$  est l’accélération de la pesanteur,  $L_D$  la profondeur de diffusion,  $T_s$  est la température de la surface en contact avec l’air,  $T_\infty$  est la température du fluide loin de la paroi,  $\nu$  est la viscosité cinématique,  $\alpha$  est la diffusivité thermique du fluide et  $\beta$  est le coefficient de dilatation thermique du fluide. Si nous utilisons les propriétés de l’argon (reportées dans le Tableau 3.1), il apparait que  $Ra_{MPTR} \approx 10$  et  $Ra_{PPTR} \approx 10^{-5}$ . Ces valeurs, prises dans le cas le plus défavorable, sont suffisamment faibles pour considérer que les échanges par convection avec le fluide environnant sont négligeables sur nos temps d’expérience (directement liés à la profondeur de diffusion  $L_c$ ). En effet, la valeur critique à partir de laquelle les échanges convectif peuvent être négligés par rapport aux échanges par conduction est de  $Ra \approx 1700$ . La conductivité thermique de l’argon étant elle même faible comparée aux alliages étudiés, les échanges par conduction dans l’argon peuvent eux aussi être négligés.

### Conduction 3D à 1D

Considérons le repère polaire  $\{\vec{r}, \vec{\theta}, \vec{z}\}$  dans lequel la diffusion de la chaleur suite à une perturbation est étudiée. Résoudre le problème analytique en 3D n’est pas toujours aisé (notamment à cause du calcul des modes suivant les différentes dimensions) et chronophage. Il est donc intéressant d’étudier les hypothèses permettant de simplifier le problème et « ignorer » certaines dimensions. Par exemple, dans le cadre d’une source d’excitation symétrique selon une direction  $\mathbf{ET}$  d’un matériau suffisamment grand dans cette direction (i.e. la perturbation thermique n’arrivera pas aux bords avant la fin de l’expérience), il est possible de simplifier l’équation de Fourier selon cette coordonnée (car  $(\partial T / \partial x_i) \cdot \vec{x}_i = \vec{0}$ ). C’est par exemple souvent le cas lors d’excitations circulaires Gaussiennes qui sont symétriques selon  $\vec{\theta}$ . Ainsi, le problème passe d’un cas 3D  $\{\vec{r}, \vec{\theta}, \vec{z}\}$  à un cas 2D  $\{\vec{r}, \vec{z}\}$ .

Dans certains cas, il est possible d’encore plus simplifier le problème : selon les dimensions caractéristiques et les temps caractéristiques, une des deux dimensions restante est prépondérante. Afin de savoir si une des dimensions restante domine, nous pouvons utiliser le nombre de Fourier défini tel que :

$$Fo(t) = \frac{\alpha t}{L_c^2} \tag{3.51}$$

où  $\alpha$  est la diffusivité thermique,  $t$  est le temps auquel nous voulons calculer le nombre de Fourier et  $L_c$  est la longueur caractéristique. Physiquement, plus le nombre de Fourier est grand, plus la chaleur pénètre (proportionnellement à sa longueur caractéristique) profondément à l'intérieur du corps en un temps donné. Ainsi, si nous considérons un matériau d'épaisseur  $e$  et de diamètre  $D$ , il est possible de comparer les nombres de Fourier associés à ces deux dimensions afin de savoir laquelle est prépondérante. Le ratio des nombres de Fourier s'exprime tel que :

$$R_{Fo} = \frac{D^2}{4e^2} \quad (3.52)$$

Si  $R_{Fo} \ll 1$  alors la dimension liée à  $D$  domine et si  $R_{Fo} \gg 1$  au contraire la dimension liée à  $e$  domine. Si nous prenons par exemple une couche mince de platine ( $e = 50$  nm,  $d = 1$  cm), nous obtenons  $R_{Fo} = 10^{10}$ . Il est ainsi clair que, dans ce cas, nous pouvons négliger le transfert de chaleur selon la direction caractéristique de  $D$ . Ainsi le problème passe d'un cas 2D  $\{\vec{r}, \vec{z}\}$  à un cas 1D  $\{\vec{z}\}$ . Il est important de noter que cette dernière simplification n'est vraie que lorsque l'élément sensible du détecteur IR et la source d'excitation sont alignés.

### Milieux semi-infinis

Une autre hypothèse simplificatrice fréquemment utilisée est celle de milieu semi-infini. Celle-ci est valide lorsque l'onde de propagation de la chaleur n'atteint jamais le bord opposé, c'est-à-dire si la profondeur de diffusion (énoncée dans la relation 2.1) est faible devant l'épaisseur du milieu.

Par exemple, considérons un substrat en silicium de  $750 \mu\text{m}$  d'épaisseur, de diffusivité thermique  $\alpha = 87 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et sollicité à une fréquence  $f = 10$  MHz. Sa profondeur de pénétration associée  $l = 52 \times 10^{-8} \text{m}$  est faible devant son épaisseur, ainsi, dans le cadre de cette configuration expérimentale, le substrat de silicium est considéré comme un milieu semi-infini.

### Couches isothermes et résistives

Lorsque la profondeur de pénétration (énoncée dans la relation 2.1) est très grande devant l'épaisseur de la couche concernée, alors nous pouvons considérer que cette dernière possède un gradient de température indépendant du temps. En fonction des rapports entre la profondeur de pénétration  $l$  et l'épaisseur de la couche  $e$ , la couche pourra se modéliser de deux manières différentes :

- Si  $l \gg e$ , si la couche possède une diffusivité élevée et si les temps de mesure sont « longs », alors la couche est thermalisée à chaque instant et ne modifie donc pas le transfert. C'est le cas d'une couche de platine de 30 nm ayant pour rôle de transducteur optique-à-thermique déposée sur 500 nm de matériau isolant ( $\lambda < 0,8$ ), la couche de platine peut être négligée et nous pouvons considérer que la température de surface de l'échantillon est directement la température du transducteur.
- Si  $l > e$ , alors le comportement de la couche sous forme d'impédance (comme exprimé par les matrices quadripolaires  $M$ ) peut être remplacé par celui d'une résistance  $R = e/\lambda$  ou bien d'une résistance thermique de contact. Son comportement ne dépend plus de la fréquence.

## 3.3 Modélisation pour la méthode MPTR

La radiométrie photothermique modulée est une méthode de mesure des propriétés thermiques se basant sur la mesure du déphasage entre la source d'excitation et la réponse du matériau étudié. MPTR étant une méthode modulée, il n'est pas nécessaire d'effectuer la transformée inverse de Laplace puisque l'étude se fait dans le domaine fréquentiel. La méthode MPTR permet de déterminer la résistance thermique totale de couches déposées sur un milieu semi-infini. Il est donc possible d'assimiler un multicouche à un bi-couche : une couche

équivalente possédant une résistance  $RTH$  et un milieu semi-infini d'impédance  $Z(\omega)$  (formalisée en relation (3.44)). Nous considérons les hypothèses suivantes (c.f. sous-section (3.2.5)) :

- Les pertes par convection sont négligeables
- Les couches au dessus du substrat semi-infini sont très petites devant la profondeur de diffusion de la chaleur

Alors, la température de surface  $\theta_s$  peut s'exprimer telle que :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_s(k_n, p) \\ \bar{\Phi}_s(k_n, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & RTH \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}(k_n, p) \\ E^z S q_n \bar{\theta}(k_n, p) \end{bmatrix} \quad (3.53)$$

$$q_n = \sqrt{k_n \frac{\lambda^r}{\lambda^z} + \frac{p}{\alpha^z}} \quad (3.54)$$

Si nous nous intéressons à la fonction de transfert de l'échantillon  $H_0$ , il vient :

$$H_0(k_n, p) = \frac{\bar{\theta}_s}{\bar{\Phi}_s} = \frac{1}{E^z S q_n} + RTH \quad (3.55)$$

En effectuant la transformée inverse de Hankel de la température pour une source d'excitation  $\varphi_0(r, t)$  et en prenant la réponse moyenne sur un rayon  $r_{det}$  en  $r = 0$  (c.f. relation (3.18)), nous pouvons exprimer la fonction de transfert de l'échantillon telle que :

$$H(p) = \frac{2}{r_{mur}^2} H_0(0, p) \psi_0(0, p) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4J_1(k_n r_{det})}{k_n r_{det} R^2 J_0(k_n R)^2} H_0(k_n, p) \psi_0(k_n, p) \quad (3.56)$$

où  $R$  est le rayon de l'échantillon,  $r_{det}$  est le rayon de la zone de mesure et  $\psi(k_n, p)$  est la transformée de Laplace puis de Hankel de la source d'excitation  $\varphi_0(r, t)$ .

La méthode MPTR s'intéresse au déphasage entre la source d'excitation et la réponse du matériaux, il faut donc calculer l'argument de la relation (3.56), ce qui donne :

$$\phi = \text{Arctan} \left( \frac{\text{Im}(H)}{\text{Re}(H)} \right) \quad (3.57)$$

Dans le cas où l'approximation 1D peut être faite (diffusion seulement selon  $\vec{z}$ ), la fonction de transfert de l'échantillon  $H$  se formalise telle que :

$$H(p) = \frac{1}{E^z S q} + RTH \quad (3.58)$$

$$q = \sqrt{\frac{p}{\alpha^z}} \quad (3.59)$$

Par conséquent, la phase  $\phi$  s'exprime telle que :

$$\phi = \text{Arctan} \left( \frac{-\frac{\sqrt{\alpha_s}}{\sqrt{2\omega\lambda_s}}}{\frac{\sqrt{\alpha_s}}{\sqrt{2\omega\lambda_s}} + RTH} \right) \quad (3.60)$$

où  $\alpha_s$  est la diffusivité du substrat semi-infini et  $\lambda_s$  est sa conductivité.

Il est également important de noter que dans le cadre d'une diffusion 2D, un désalignement du détecteur et de la zone d'excitation peut être source d'erreur (c.f sous-section 2.3.3 et Fig. 2.14). Comme reporté Fig. 3.8, la phase varie fortement selon  $r$  et l'erreur commise pour les plus basses fréquences est non négligeable. Considérons un décalage  $\delta_r$  de 1 mm, un rayon de détecteur  $r_{det}$  de 0,25 mm (comme reporté en bleu sur la Fig. 3.8) et un rayon de la source d'excitation laser de 0,8 mm. Alors, dans cette configuration, l'erreur maximale

commise à 1 kHz (estimation dans le pire des cas, c'est-à-dire la différence entre  $r = 0$  et  $r = \delta r + r_{det}$  et sans effectuer de moyenne) est de  $5,19^\circ$  (soit 27,8 %) et à 10 kHz l'erreur maximale est de  $0,2^\circ$  (soit 2,3%). Comme nous pouvons le remarquer à hautes fréquences l'erreur commise est négligeable mais à basses fréquences ce n'est pas le cas. C'est pourquoi, nous devons nous efforcer à aligner le détecteur et la zone d'excitation. Le cas contraire, notre modèle n'est plus valide. De manière un peu plus pratique, un décalage même de 1 mm entre le détecteur et la source laser est très peu probable. En effet, à cette distance, le signal expérimental serait trop faible pour être détecté. Expérimentalement, si un décalage est présent, il est plutôt de l'ordre de 0,2-0,3 mm au maximum.

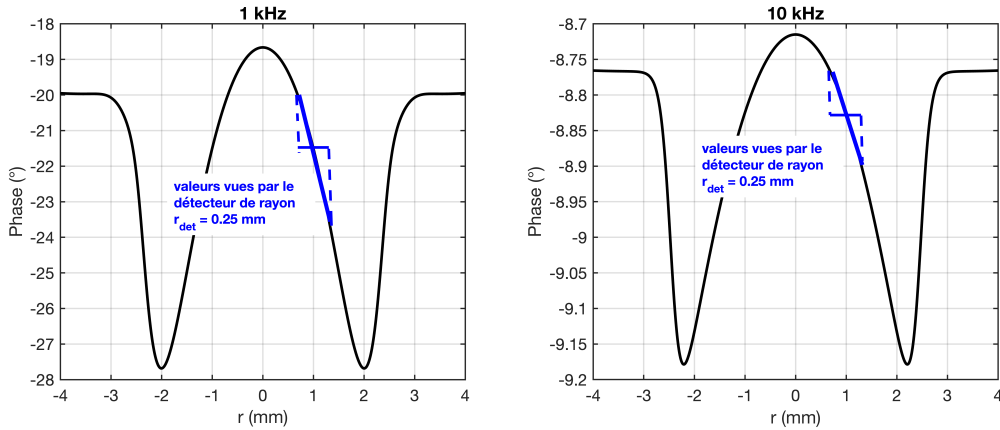


FIGURE 3.8 – Phase en fonction de la direction radiale  $\vec{r}$  pour une fréquence de 1 kHz et de 10 kHz. En  $r = 0$  est situé le centre de l'échantillon. À titre de comparaison, le diamètre du détecteur est également reporté auprès des courbes.

### 3.3.1 Limite de détection de $RTH$

Considérons un échantillon bi-couche composé d'un substrat semi-infini de silicium et un dépôt quelconque de résistance thermique  $RTH$ . Nous nous plaçons également dans le cadre d'un problème de diffusion par conduction 2D avec deux matériaux isotropes. Nous allons nous intéresser à la résistance thermique minimale perceptible pour plusieurs valeurs de déphasage considérées suffisantes pour être en dehors du niveau de bruit. Les propriétés et constantes utilisées lors de cet exemple sont répertoriées dans le Tableau 3.2. Le rayon de la source d'excitation est  $r_0$  et le rayon de l'élément photosensible du détecteur est  $r_m$ . Un test a été réalisé également dans le cas où nous aurions un substrat très peu conducteur thermiquement. Tous les résultats sont reportés sur la Fig. 3.9.

Nous pouvons remarquer que plus la résistance thermique  $RTH$  est faible, plus la source d'excitation doit être de fréquence élevée afin de discerner la résistance thermique  $RTH$  du bruit. Une simulation a également été réalisée en remplaçant la conductivité thermique du Si (143 W/m/K) par une conductivité thermique plus proche de celle du  $\text{SiO}_2$  (1,2 W/m/K) afin de comparer l'influence d'un substrat isolant par rapport à celui d'un substrat conducteur. Nous pouvons clairement observer qu'un substrat isolant nécessite de travailler à de bien plus hautes fréquences qu'un substrat conducteur pour observer une même résistance thermique  $RTH$  avec la même précision. De manière réaliste, nous pouvons considérer qu'une variation de phase expérimentale comprise entre 1 et 1,5 degré peut être considérée comme suffisante pour être discernée du bruit.

### 3.3.2 Influence de l'orthotropie sur la solution et simplification 1D (MPTR)

Considérons maintenant un dépôt sur un milieu semi-infini de silicium isotrope ( $\lambda_r = \lambda_z$ ) et ce même dépôt cette fois ci sur un milieu semi-infini de silicium orthotrope ( $\lambda_r \neq \lambda_z$ ). Le dépôt est modélisé par une résistance

Paramètre	Valeur	Unité
$RTH$	$[10^{-9} - 10^{-6}]$	$m^2.K/W$
$r_0$	1	mm
$r_{Si}$	1	cm
$r_m$	0,25	mm
$\lambda_{Si}$	145	W/m/K
$(\rho C_p)_{Si}$	$1,72 \times 10^6$	J/K/m <sup>3</sup>

TABLE 3.2 – Paramètres utilisés dans la simulation comparant la limite de détection de  $RTH$  en fonction de la fréquence d’excitation.

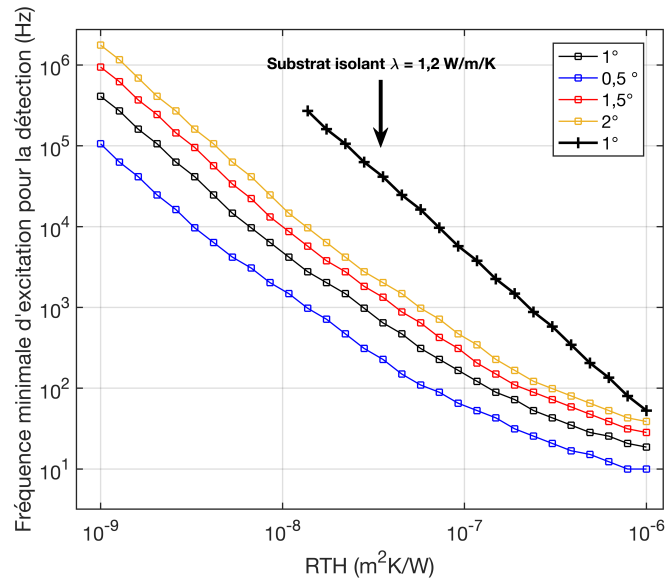


FIGURE 3.9 – Fréquence d’excitation minimale à atteindre afin de détecter  $RTH$  pour différentes valeurs de déphasage considérées comme suffisantes par rapport au bruit. Une simulation a également été réalisée dans le cas où le substrat semi-infini est un isolant thermique.

thermique  $RTH$ . Les propriétés thermophysiques ainsi que les variables du problème sont reportées dans le Tableau 3.3. Le rayon de la source d’excitation est  $r_0$  et le rayon de l’élément photosensible du détecteur est  $r_m$ . La simulation à partir du modèle pour MPTR (c.f. sous-section (3.3)) a été répétée pour différentes valeurs de rayon de la source d’excitation. Les modèles en configuration 2D isotrope, 2D orthotrope et 1D sont ensuite comparés. Les déphasages en fonction de la fréquence entre la source d’excitation et l’émission propre de chacun des échantillons, et pour chacun des rayons d’excitation, sont reportés en Fig. 3.10.

Nous pouvons remarquer que le caractère orthotrope de l’échantillon est surtout prépondérant aux plus basses fréquences et que plus la source d’excitation est petite plus l’influence de l’orthotropie s’étend sur une plage de fréquence large. Nous pouvons également remarquer qu’après une certaine fréquence le modèle 2D et le modèle 1D donnent exactement la même solution. Il est ainsi possible de conclure que, comme discuté sous-section 3.2.5, si la taille de la source est suffisamment grande et que nous travaillons sur une gamme de fréquences assez élevée, nous pouvons donc considérer l’hypothèse de diffusion 1D et ainsi simplifier le modèle 2D. L’influence du rayon de la source sur la forme de la solution pour un matériau orthotrope peut s’expliquer par le fait qu’une source de petite taille permet une meilleure résolution spatiale et ainsi de pouvoir discerner au mieux les variations de diffusion thermique dans le plan et dans la profondeur. En effet, si le rayon de la source est très grand devant la taille de l’échantillon, la source peut être considérée comme uniforme sur toute la surface et nous aurons une configuration assimilable à un problème 1D de diffusion thermique uniquement

dans la profondeur.

Paramètre	Valeur	Unité
$RTH$	$1,8 \times 10^{-6}$	$m^2.K/W$
$e_{Si}$	600	$\mu m$
$r_0$	[0, 1 ; 1 ; 10]	mm
$r_{Si}$	1	cm
$r_m$	0,25	mm
$\lambda_{Si}^r$	$10\lambda_{Si}^z$	W/m/K
$\lambda_{Si}^z$	145	W/m/K
$(\rho C_p)_{Si}$	$1,72 \times 10^6$	J/K/m <sup>3</sup>

TABLE 3.3 – Paramètres utilisés dans la simulation visant à comparer un matériau orthotrope à un matériau isotrope pour la méthode MPTR.

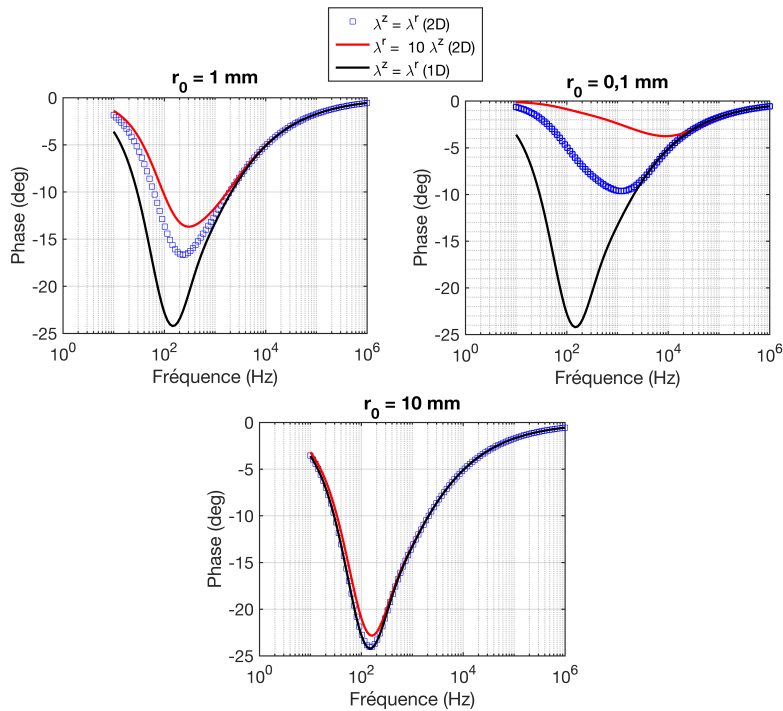


FIGURE 3.10 – Déphasage en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de conductivité thermique selon  $\vec{r}$  et pour différents rayons de source  $r_0$ .

### 3.4 Modélisation pour la méthode PPTR

La radiométrie photothermique périodique pulsée (PPTR) est une méthode d'investigation des couches minces (quelques nm) sur des temps très courts (quelques ns). Cette méthode s'apparente à une méthode flash où l'on considère une répétition périodique de l'impulsion. Il est important pour PPTR de connaître la distribution temporelle de la source d'excitation  $F_{T_s}(t)$  car cette dernière est d'une durée du même ordre de grandeur que le temps de mesure. Ainsi, en la considérant comme un Dirac, l'exploitation des mesures serait tout bonnement irréaliste, cela reviendrait à considérer que nous mesurons la réponse impulsionnelle de l'échantillon



(ce qui n'est pas le cas). Cette logique s'applique également à notre détecteur IR. En effet, celui ci possède un retard  $\tau$  (lié au temps de mise en mouvement des électrons après sollicitation de l'élément photosensible) et une bande passante avec fréquence de coupure  $f_c$  (liée aux amplificateurs de signal). Ces deux paramètres peuvent être formalisés ensemble sous la forme d'une fonction de transfert liée au détecteur  $F_{T_d}(t)$ . Il est donc également nécessaire de connaître cette fonction de transfert afin d'obtenir le modèle le plus fidèle possible à la mesure expérimentale. Il a été vu précédemment dans ce chapitre comment modéliser la réponse impulsionnelle  $H(t, z, r)$  d'un échantillon à un flux imposé sur une face (cf. Chapitre 3, section 3.3 et sous-section 3.2.4). Une fois la réponse impulsionnelle établie, il est possible de prendre en considération l'influence de la source d'excitation et du détecteur en effectuant un produit de convolution avec  $H$ . En effet, la distribution temporelle de la source et la fonction de transfert du détecteur ne sont en réalité que des filtres. Il est donc obtenu :

$$T(t, z, r) = H(t, z, r) * F_{T_d}(t) * F_{T_s}(t) \quad (3.61)$$

En utilisant les propriétés de la transformée de Laplace, il est également possible d'exprimer la température telle que :

$$\theta(p, z, r) = \mathcal{L}(H(t, z, r)) \mathcal{L}(F_{T_d}(t)) \mathcal{L}(F_{T_s}(t))$$

### 3.4.1 Prise en compte des impulsions successives

Afin de prendre en compte les impulsions successives liées à l'excitation pulsée périodique de la méthode PPTR, il est possible d'effectuer un produit de convolution entre la relation (3.61) et un peigne de Dirac  $I_p$ . Ainsi, en considérant de multiples impulsions, la température peut s'exprimer telle que :

$$T(t, z, r) = [H(t, z, r) * F_{T_d}(t) * F_{T_s}(t)] * I_p(t) \quad (3.62)$$

Soit :

$$T(t, z, r) = [H(t, z, r) * F_{T_d}(t) * F_{T_s}(t)] * \left[ \sum_{n=0}^k \delta(t - nT_r) \right] \quad (3.63)$$

où  $T_r$  est la période de répétition entre chaque impulsion et  $k$  est le nombre d'impulsions considérées. L'expression (3.63) peut se simplifier telle que :

$$T(t, z, r) = \int_{-\infty}^{\infty} [H(t - \tau, z, r) * F_{T_d}(t - \tau) * F_{T_s}(t - \tau)] \sum_{n=0}^k \delta(\tau - nT_r) d\tau \quad (3.64)$$

Soit :

$$T(t, z, r) = \sum_{n=0}^k \int_{-\infty}^{\infty} [H(t - \tau, z, r) * F_{T_d}(t - \tau) * F_{T_s}(t - \tau)] \delta(\tau - nT_r) d\tau \quad (3.65)$$

Ou encore :

$$T(t, z, r) = \sum_{n=0}^k T(t + nT_r, z, r), \quad 0 \leq t \leq T_r \quad (3.66)$$

Le choix de  $k$  dépend de la conductivité thermique du substrat comme illustré en Fig. 3.11. La sortie du modèle a été calculée pour différentes valeurs de  $k$  et pour deux substrats semi-infinis, l'un conducteur (SiN,  $\lambda = 145$  W/m/K) et l'un isolant (SiO<sub>2</sub>,  $\lambda = 1,2$  W/m/K). Nous pouvons remarquer que, pour des substrats très conducteurs et à basses fréquences, le choix de  $k$  importe. En effet, nous pouvons remarquer que pour  $\lambda = 143$  W/m/K et pour une fréquence de répétition du pulse de 10 kHz,  $k = 0$  et  $k = 60$  ont leur dernière impulsion

qui est identique après normalisation, ce qui n'est clairement pas le cas avec une fréquence de répétition du pulse de 10 MHz. Nous pouvons également remarquer qu'en fonction de la conductivité thermique du substrat, l'échantillon aura plus ou moins de mal à ce que sa valeur continue (DC) atteigne un régime stationnaire. Ce dernier paramètre peut poser problème si nous essayons d'effectuer la moyenne du signal sur plusieurs pulses sans attendre que ce régime stationnaire soit atteint (c.f. sous-section 2.4.3). Ainsi, quand la configuration le permet, il est intéressant de prendre  $k = 0$  afin de rendre le calcul numérique moins chronophage. A contrario, pour des substrats isolants il est important de considérer un grand nombre d'impulsions  $k$ , ce qui rend malheureusement le calcul du problème direct chronophage. Il est important de noter que, sur la Fig. 3.11 (d), la partie négative de l'impulsion pour  $k = 60$  s'explique par la prise en compte des caractéristiques du détecteur, ce qui a un impact sur la sortie du modèle. La prise en compte des caractéristiques du détecteur dans le modèle sera détaillée par la suite.

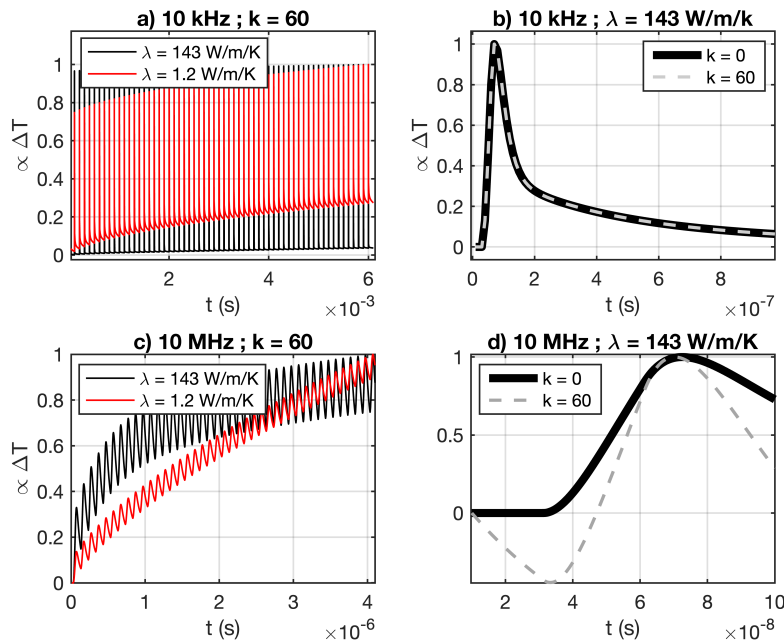


FIGURE 3.11 – a) Simulation de l'expérience PPTR pour deux substrats semi-infinis différents en considérant  $k = 60$  impulsions avec 10 kHz de fréquence de répétition. b) Dernière impulsion simulée et normalisée pour un substrat semi-infini thermiquement conducteur avec  $k = 0$  et  $k = 60$  pour une fréquence de répétition de 10 kHz. c) Simulation de l'expérience PPTR pour deux substrats semi-infinis différents en considérant  $k = 60$  impulsions avec 10 MHz de fréquence de répétition. d) Dernière impulsion simulée et normalisée pour un substrat semi-infini thermiquement conducteur avec  $k = 0$  et  $k = 60$  pour une fréquence de répétition de 10 MHz.

### 3.4.2 Modélisation de la distribution temporelle de la source $F_{T_s}(t)$

La source d'excitation pour PPTR est un laser YAG de 1064 nm duquel nous récoltons une partie de sa réflexion (environ 2%) sur une fenêtre optique à l'aide d'une photodiode avec un temps de montée très rapide. Si l'on considère une source Gaussienne se formalisant telle que :

$$S(t) = Ae^{\left(\frac{-(t-t_s)^2}{2\sigma_s^2}\right)} \quad (3.67)$$

Sa transformée de Laplace s'écrit :

$$\mathcal{L}(S(t)) = A\sqrt{\pi}\sigma_s e^{(p^2\sigma_s^2 - pt_s)} \operatorname{erfc}(p\sigma_s) \quad (3.68)$$

Si nous regardons la relation (3.68) de plus près, nous voyons que pour des impulsions de courtes durées ( $\sigma_s \sim 10^{-8}$ ) la transformée de Laplace de la source diverge car l'argument à l'intérieur de la fonction  $\operatorname{erfc}()$  tend vers 0. Il en va de même pour des simulations aux temps très longs :  $t \rightarrow \infty$  et par conséquent  $p \rightarrow 0$ , ce qui fait diverger la fonction  $\operatorname{erfc}()$ . C'est pour ces raisons qu'une somme de fonctions portes est une meilleure alternative. Un exemple de mesure et de décomposition en fonctions portes est donné Fig. 3.12. Dans l'espace de Laplace, cette décomposition s'exprime telle que :

$$F_{\text{porte}}(p) = \sum_j A_j (\exp(-a_{j-1}p) - \exp(-a_j p)) / p \quad (3.69)$$

où  $j$  est le nombre de portes considéré, ce nombre doit être assez grand pour décrire fidèlement la source sans être trop grand au point de décrire le bruit de mesure. De plus, si nous nous attardons sur la Fig. 3.12, nous pouvons remarquer que la source d'excitation ne peut être décrite précisément par une Gaussienne. Par conséquent, la description de la source à l'aide des fonctions portes, en plus de ne pas diverger, permet une description plus précise de notre source.

La photodiode possédant un temps de montée  $\tau_p$  et une fréquence de coupure  $f_{cp}$ , il est intéressant de les prendre en compte afin d'améliorer la description de notre source. Un exemple de la différence engendrée par la considération de la fonction de transfert de la photodiode sur la sortie totale du modèle est disponible en Fig. 3.13. Les deux courbes sont calculées à partir du modèle de l'échantillon décrit dans la sous section 4.1.4. Pour une photodiode possédant un temps de montée de  $\tau_p = 1$  ns et une fréquence de coupure  $f_{cp} = 350$  MHz, la différence produite est de [0,5%-2%] sur le signal de sortie, ce qui peut engendrer une différence du même ordre sur l'estimation des paramètres. Plus le temps de montée sera long et la fréquence de coupure faible, plus la considération de la fonction de transfert de la photodiode est importante.

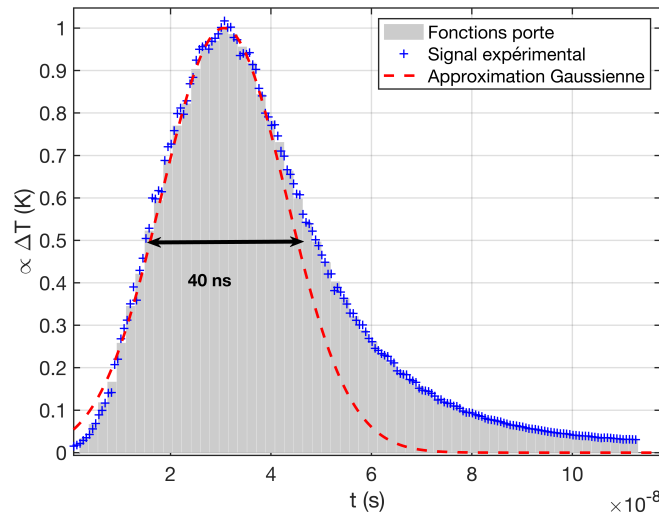


FIGURE 3.12 – Illustration de la mesure de la source d'excitation pour PPTR suivi de sa décomposition en fonctions portes.

La photodiode peut être modélisée comme un filtre passe-bas avec retard. Dans l'espace de Laplace, celui-ci

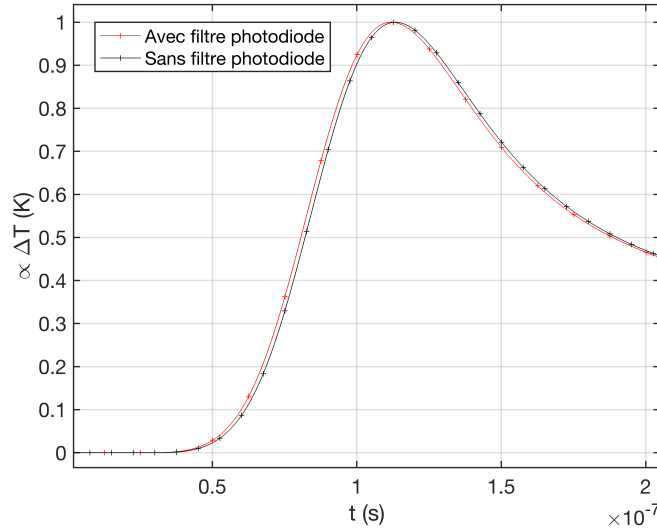


FIGURE 3.13 – Sortie du modèle de l'échantillon décrit dans la sous section 4.1.4 avec et sans filtre photodiode.

se formalise tel que :

$$F_{photo}(p) = \frac{\exp(-\tau_p p)}{1 + \frac{p}{2\pi f_{c_p}}} \quad (3.70)$$

Ainsi, il est finalement possible de modéliser la source comme le produit des ces deux fonctions dans l'espace de Laplace :

$$F_{T_s}(p) = F_{photo}(p)F_{porte}(p) \quad (3.71)$$

### 3.4.3 Modélisation de la fonction de transfert du détecteur $F_{T_d}(t)$

Concernant le détecteur, celui-ci est similaire à la photodiode précédemment décrite car il possède un retard  $\tau_d$  (lié au temps de mise en mouvement des électrons) et une fréquence de coupure  $f_{c_d}$  (liée à l'amplificateur de signal). Ces deux paramètres sont également inclus dans un filtre passe bas avec retard représentant la fonction de transfert de notre détecteur, se formalisant tel que :

$$F_d(p) = \frac{\exp(-\tau_d p)}{1 + \frac{p}{2\pi f_{c_d}}} \quad (3.72)$$

Cependant, contrairement à la photodiode, les temps de montée des détecteurs IR ne sont pas souvent spécifiés par les constructeurs et les bandes passantes (ou fréquences de coupure) sont souvent données pour les amplificateurs de signaux intégrés mais ne sont pas représentatifs de la bande passante réelle. En effet, la fréquence de coupure de l'amplificateur de signal est en général plus grande que celle de l'élément photosensible, et celle de l'élément photosensible est rarement spécifiée. Il existe des modèles théoriques permettant de calculer la fréquence de coupure de l'élément photosensible, cependant dans notre travail nous avons préféré une approche expérimentale pour identifier ces deux paramètres. Un exemple de l'identification de ces paramètres a été réalisé par PPTR sur une pastille de tungstène pur (99%) de 1 cm de diamètre et semi-infini (5mm d'épaisseur) ayant comme propriétés thermophysiques  $k = 184 \text{ W/m/K}$ ,  $\rho = 19000 \text{ kg/m}^3$  et  $C_p = 130 \text{ J/K/kg}$ . Les résultats de la mesure sur le tungstène, ainsi que l'influence de ce filtre sur la sortie du modèle sont reportés sur la Fig. 3.14. La bande passante du détecteur étant fournie par le constructeur ( $f_c = 10 \text{ MHz}$ ), seul  $\tau_d$  restait à identifier par méthode inverse. Après l'utilisation d'un algorithme d'optimisation (algorithme du simplexe de Nelder-Mead,

détaillé dans une section suivante), nous avons pu identifier  $\tau_d = 23 \pm 3$  ns.

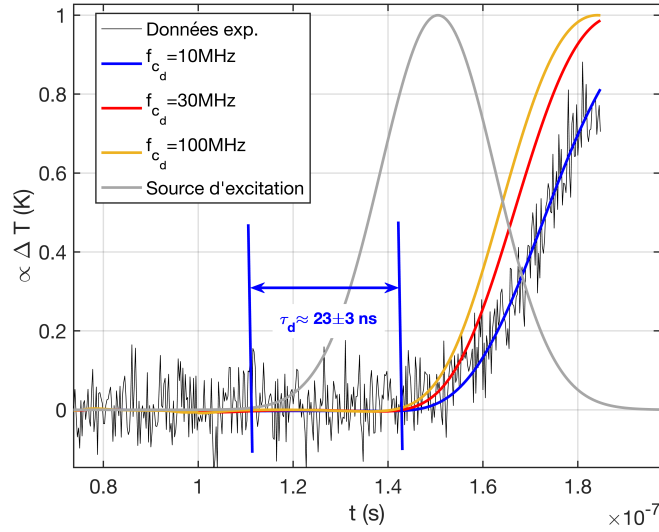


FIGURE 3.14 – Réponse expérimentale de la pastille de tungstène sur laquelle les paramètres  $\tau_d$  et  $f_{c_d}$  ont été déterminés. Il est également représenté, à titre informatif, l’influence de la fréquence de coupure du filtre sur la sortie du modèle.

Il est important de souligner que le modèle exprimé par la relation (3.72) est une approximation de la réalité dans le cas où un des éléments de l’amplificateur ou du détecteur lui même est beaucoup plus lent que les autres (i.e. une fréquence de coupure beaucoup plus basse). En effet, en général les amplificateurs de signaux sont composés de plusieurs étages, chacun possédant sa bande passante. Cependant, comme il est compliqué d’identifier précisément les bandes passantes de chaque étage individuellement, nous avons recours à un modèle simplifié, celui énoncé dans la relation (3.72). Lors de la simplification du modèle nous considérons que les étages ayant une fréquence de coupure très élevée peuvent être assimilés à un retard équivalent (en l’occurrence  $\tau_d$ ), il ne reste ainsi que la fréquence de coupure de l’étage ayant la bande passante la plus faible (en l’occurrence  $f_{c_d}$ ). Dans le cas où nous connaîtrions et considérions toutes les bandes passantes de chaque étage, la fonction de transfert du détecteur s’exprimeraient telle que :

$$F_d(p) = \prod_{i=1}^n \frac{1}{1 + \frac{p}{2\pi f_{c_i}}} \quad (3.73)$$

où  $n$  est le nombre d’étage de l’amplificateur de signal et  $i$  est la fréquence de coupure du  $i$ -ème étage. Après comparaison entre le modèle complet et le modèle simplifié (résultats reporté sur la Fig. 3.15), et en utilisant les caractéristiques données dans le Tableau 3.4 pour les deux modèles, nous pouvons nous apercevoir que deux les étages 2 ( $f_{c_1}$ ) et 3 ( $f_{c_2}$ ) de l’amplificateur peuvent être considérés comme un retard équivalent  $\tau_d$  tel que :

$$\frac{1}{1 + \frac{p}{2\pi \cdot 100 \times 10^6}} \times \frac{1}{1 + \frac{p}{2\pi \cdot 200 \times 10^6}} \approx \exp(-3 \times 10^{-9} p) \quad (3.74)$$

Ainsi, les deux étages les plus rapides peuvent être remplacés par un retard  $\tau_d$  de 3 ns.

$f_{c_d}$ (MHz)	$f_{c_1}$ (MHz)	$f_{c_2}$ (MHz)	$\tau_d$ (ns)
5	100	200	3

TABLE 3.4 – Fréquences de coupures utilisés dans la simulation reportée en Fig. 3.15 à partir des relations (3.72) et (3.73).

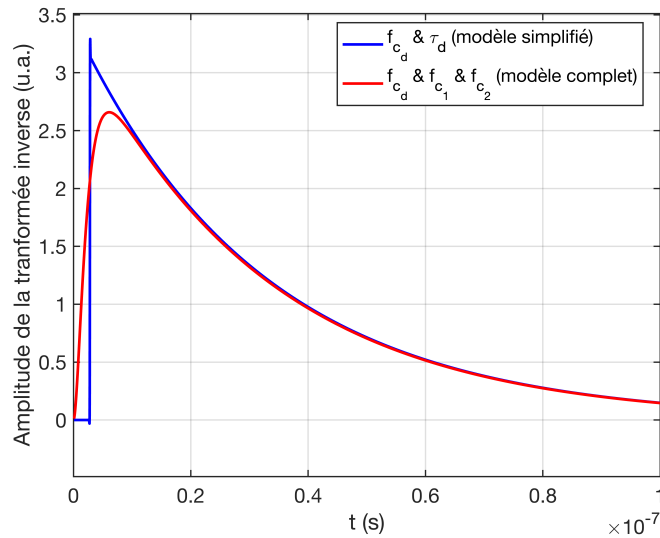


FIGURE 3.15 – Transformée inverse de Laplace des filtres exprimés par la relation (3.72) et par la relation (3.73). Les fréquences de coupures sont reportées dans le Tableau 3.4.

### 3.4.4 Influence de l'orthotropie sur la solution et simplification 1D (PPTR)

Considérons deux échantillons, l'un composé d'une couche de TiN et de Pt déposées sur un substrat de Si isotrope ( $\lambda^r = \lambda^z$ ) et l'autre composé de ces mêmes couches mais cette fois-ci le substrat est considéré orthotrope ( $\lambda^r \neq \lambda^z$ ). L'échantillon considéré est illustré sur la Fig. 3.17 et les paramètres thermophysiques du problème sont reportés dans le Tableau 3.5. Le rayon de la source d'excitation est  $r_0$  et le rayon de l'élément photosensible du détecteur est  $r_m$ . Les impulsions laser ont une fréquence de répétition de 10 kHz. La simulation à partir du modèle pour PPTR (c.f sous-section (3.4)) a été répétée pour différentes valeurs de rayon de la source d'excitation. Les modèles en configuration 2D isotrope, 2D orthotrope et 1D sont ensuite comparés. Les sorties des modèles pour différentes valeurs du rayon de la source d'excitation  $r_0$  sont reportées Fig. 3.16.

Comme expliqué sous-section (3.3.2), plus  $r_0$  est petit, plus le caractère orthotrope de l'échantillon est visible. Pour un détecteur ayant comme rayon  $r_m = 0,5$  mm et pour des rayons de source  $r_0 > 1$  mm, l'orthotropie n'est presque plus visible et le modèle 1D est équivalent au modèle 2D.

## 3.5 Méthode inverse pour l'estimation des propriétés thermiques

### 3.5.1 Principe général des méthodes inverses

Les méthodes inverses sont utilisées pour déterminer les paramètres inconnus d'un problème en comparant un modèle à la mesure physique [127]. Il faut trouver, à l'aide d'un algorithme de minimisation, les paramètres optimaux permettant de minimiser l'écart entre une courbe expérimentale et un modèle. Il existe différents types d'algorithmes d'optimisation (descente de gradient, géométrique, statistique...). Dans cette section nous allons aborder l'algorithme de Levenberg-Marquardt [128, 129] (descente de gradient), l'algorithme du Simplex de Nelder-Mead [130] (géométrique) et l'algorithme Bayésien de Metropolis-Hastings (statistique). Les algorithmes d'optimisation permettent de trouver le minimum (ou le maximum) d'une fonction (appelée fonction objectif), décrivant l'écart entre une mesure expérimentale  $y_{exp}(t)$  et un modèle  $y_{mod}(\Omega_i, t)$  ( $i = 1, \dots, N$ ) où  $\Omega_i$  sont les paramètres connus et inconnus de ce modèle (au nombre de total de  $N$ ). Une des fonctions objectif la plus

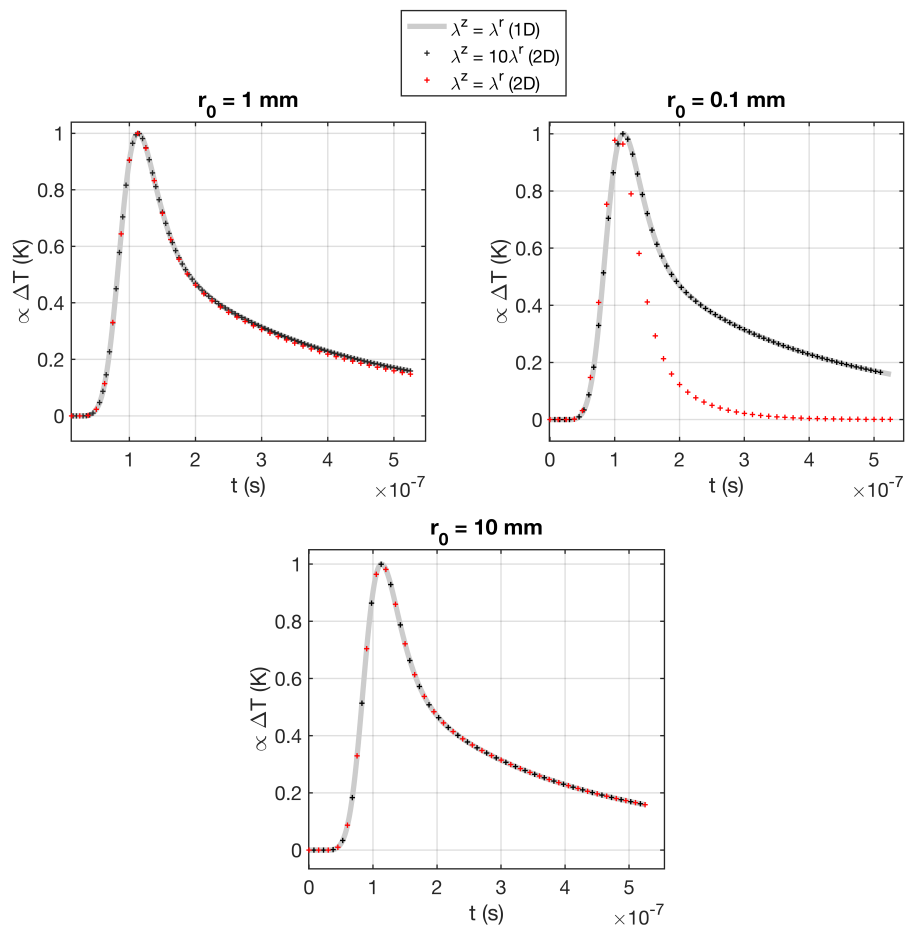


FIGURE 3.16 – Variation de température  $\Delta T$  normalisée en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité thermique selon  $\vec{r}$  et pour différents rayons de source  $r_0$ .

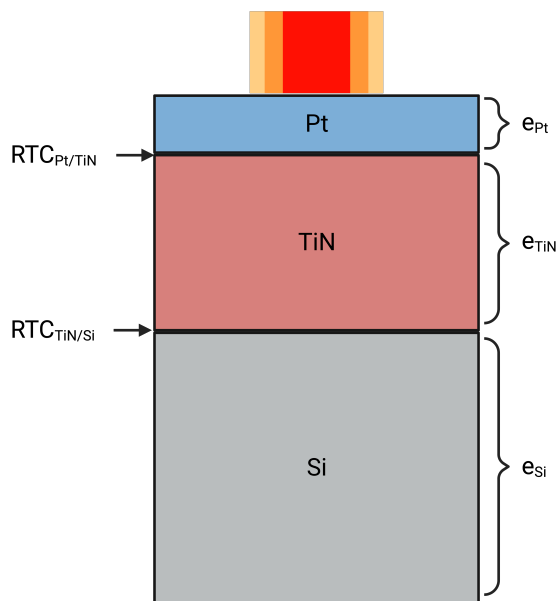


FIGURE 3.17 – Schéma de l'échantillon multicouche utilisé pour étudier l'influence de l'orthotropie.

Paramètre	Valeur	Unité
$RTC_{Pt/TiN}$	$1 \times 10^{-7}$	$m^2.K/W$
$RTC_{TiN/Si}$	$1 \times 10^{-8}$	$m^2.K/W$
$r_0$	$[0, 1 ; 1 ; 10]$	mm
$r_{Si}$	1	cm
$r_m$	0,5	mm
$f_r$	10	kHz
$\tau_d$	30	ns
$f_{cd}$	10	MHz
$\tau_p$	1	ns
$f_{cp}$	350	MHz
$M$	0	-

Matériau	$e$ (m)	$\lambda^z / \lambda^r$ (W/m/K)	$C_p$ (J/kg/K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
Pt	$100 \times 10^{-9}$	72 / 72	130	21350
TiN	$300 \times 10^{-9}$	29 / 29	597	5300
Si	$750 \times 10^{-6}$	145 / 1450	695	2322

TABLE 3.5 – Paramètres utilisés dans la simulation visant à comparer un matériau orthotrope à un matériau isotrope pour la méthode PPTR.

utilisée, basée sur l'écart quadratique (norme 2) entre ces deux valeurs, se définit telle que :

$$f(\Omega_i) = \sum_{n=0}^{n_f} (y_{exp}(t_n) - y_{mod}(\Omega_i, t_n))^2 \quad (3.75)$$

avec  $t_n$  correspondant aux différents pas de temps et  $n_f$  étant la longueur du vecteur temporel. Ainsi, les algorithmes d'optimisation réalisent l'opération :

$$\Omega_i^{opt} = \min [f(\Omega_i)] \quad (3.76)$$

Cette opération est réalisée en faisant varier les valeurs de  $\Omega_i$  (à l'aide d'opérations diverses selon les algorithmes) jusqu'à atteindre un minimum. Une fois ce minimum atteint, il est possible de considérer que les  $\Omega_i$  sont les paramètres physiques correspondant à la réalité.

Ceci est vrai à une grande nuance près. En effet, l'unicité de la solution n'est pas toujours garantie, ce qui veut dire que plusieurs combinaisons de  $\Omega_i$  peuvent conduire à différents minima de  $F(\Omega_i)$ . Ceci sert à montrer que la fonction  $f(\Omega_i)$  peut posséder un minimum global mais aussi des minima locaux. Considérons une fonction objectif  $f(\Omega_i)$  quelconque pour deux paramètres inconnus, dont le tracé est représenté sur la Fig. 3.18 . Il est possible de remarquer que cette fonction objectif possède deux minima sur l'intervalle tracé, un local et un global. La solution de notre problème est bien entendu le minimum global. Cependant, comme illustré à l'aide des deux points de départ, il se peut que l'algorithme d'optimisation nous conduise à un minimum local car notre fonction objectif n'est pas une fonction convexe. De plus, pour certains algorithmes d'optimisation, une fois dans un minimum, il leur est impossible d'en sortir car ils n'ont pas assez « d'énergie » : la variation des valeurs des paramètres  $\Omega_i$  entre chaque itération est trop faible pour s'échapper du minimum local. Certaines méthodes permettent de ne pas se cantonner à ces minima (MCMC avec sauts de chaînes par exemple) tandis que d'autres n'ont aucun moyen de sonder au delà du minimum le plus proche du point de départ (méthodes de descente du gradient par exemple). C'est pourquoi, les méthodes inverses nécessitent en général toute une étude préliminaire avant l'exploitation des données expérimentales. Tout ceci dans le but de s'assurer que ce genre de problèmes soient évités. Dans le cas de la Fig. 3.18, il est possible de voir quel est le « bon » minimum et ainsi trouver les paramètres. Mais en pratique, il est impossible de tracer précisément la fonction objectif à moins d'avoir une idée assez précise des valeurs attendues pour  $\Omega_i$ . Il arrive même certaines fois que deux minima aient



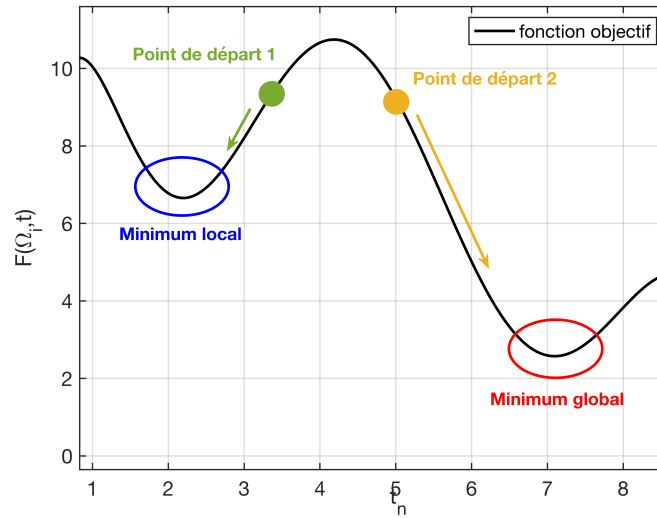


FIGURE 3.18 – Exemple du tracé d’une fonction objectif pour deux paramètres inconnus  $\Omega$ .

la même valeur. Dans ce cas, à moins d’avoir des informations supplémentaires, il est impossible de discerner la « meilleure solution ». Tous les concepts évoqués jusqu’ici sont applicables à des problèmes possédant plus de deux inconnues. En effet, si nous avons trois paramètres inconnus, la fonction objectif serait une surface avec de multiples creux, et les difficultés seraient les mêmes.

Un des points cruciaux de l’étude préliminaire à la méthode inverse est l’étude des fonctions de sensibilité du modèle aux paramètres. Les fonctions de sensibilité s’expriment telles que :

$$S_{\Omega_i}(t) = \frac{\partial y_{mod}(\Omega_i, t)}{\partial \Omega_i} \quad (3.77)$$

Si l’expression analytique n’est pas facilement dérivable, il est possible d’utiliser l’expression discrète de la dérivée par différences finies :

$$S_{\Omega_i}(t) = \frac{y_{mod}(\Omega_i + \delta\Omega_i, t) - y_{mod}(\Omega_i, t)}{\delta\Omega_i} \quad (3.78)$$

Il est également possible d’utiliser l’expression discrète et réduite :

$$S_{\Omega_i}(t) = \frac{y_{mod}(\Omega_i + \delta\Omega_i, t) - y_{mod}(\Omega_i, t)}{\delta\Omega_i} \Omega_i \quad (3.79)$$

Les fonctions de sensibilité permettent de caractériser la variation de la sortie du modèle en fonction de la variation des paramètres  $\Omega_i$ . Si le ratio des fonctions de sensibilité réduites entre au moins deux paramètres recherchés est égal à une constante, il devient impossible d’estimer les deux en même temps, il n’y a pas unicité de la solution. La fonction objectif ne sera pas convexe. On dit que les fonctions de sensibilité aux paramètres sont linéairement dépendantes ou encore corrélées. Il existe plusieurs moyens de « dé-corréler » les fonctions de sensibilité : il est possible de normaliser le modèle par une solution de référence, retravailler le modèle lui-même en définissant des groupes de paramètres  $\Omega'_i = f(\Omega_i)$ , changer les temps caractéristiques ou échelles caractéristiques de mesure etc... Il est important de souligner que seules les sensibilités réduites peuvent être comparées entre elles. Ainsi, pour la suite de ce travail, à chaque fois que nous parlons de ratio des fonctions de sensibilité, nous avons affaire par défaut au ratio des fonctions réduites.

En plus de la valeur des ratios des fonctions de sensibilité, il est important de s’intéresser aux valeurs des

sensibilités elles-mêmes. En effet, dans certains cas les ratios ne sont pas égaux à une constante mais l'amplitude d'une des fonctions est plus faible que le niveau de bruit. Ce qui rend l'identification de ce paramètre impossible. De plus, il arrive parfois que le rapport entre deux fonctions de sensibilité décrive une droite avec une pente tellement faible que les outils numériques ont tout de même du mal à identifier les paramètres. C'est pourquoi, même si théoriquement les fonctions de sensibilité sont linéairement indépendantes, il est toujours intéressant d'étudier les fonctions de sensibilité autour de valeurs de paramètres de l'ordre de grandeur de celles attendues.

### 3.5.2 Biais et niveau de bruit

Afin de juger de la qualité d'une méthode inverse et de l'estimation des paramètres, il est important de s'intéresser à l'écart entre les données expérimentales  $y(t)$  et la sortie du modèle avec les paramètres optimaux  $y_{mod}(\Omega_{opt}, t)$ . La différence entre les données expérimentales et la sortie du modèle est appelée « résidu ». Les résidus  $R$  s'expriment donc tels que :

$$R(\Omega_i, t) = y(t) - y_{mod}(\Omega_i, t) \quad (3.80)$$

Pour que l'identification de paramètre soit fiable, il faut que les résidus ne soient pas biaisés. C'est-à-dire qu'aucune tendance ne doit se dégager du tracé des résidus. Sur la Fig. 3.19 est reporté un exemple d'identification de paramètre à l'aide de données simulées numériquement, nous observons clairement que les résidus n'ont aucune tendance et par conséquent l'identification peut être considérée comme fiable. À titre informatif, l'erreur sur le paramètre identifié dans cet exemple est de 0,87%. Cette erreur sur le paramètre est directement proportionnelle au bruit. Si le niveau bruit était plus élevé, l'erreur commise serait supérieure et inversement.

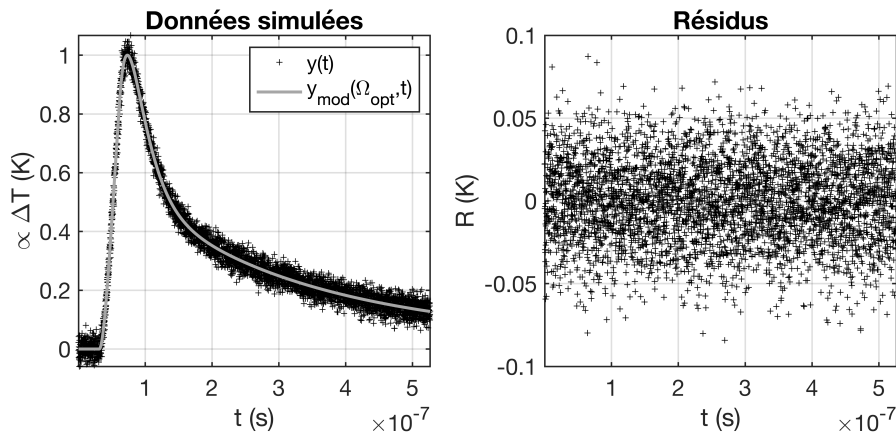


FIGURE 3.19 – À gauche sont reportées les données expérimentales simulées  $y(t)$  et le fit optimal  $y_{mod}(\Omega_{opt}, t)$  à la suite d'une méthode inverse. À droite, les résidus liés à l'identification sont tracés.

Afin d'illustrer un contre-exemple, sur la Fig. 3.20 sont reportées des données expérimentales acquises lors de la caractérisation d'un échantillon multi-couche ainsi que le fit optimal après identification des paramètres optimaux. Comme l'indique le tracé des résidus, cette identification est fortement biaisée et les paramètres identifiés auront donc une forte incertitude. Ce biais peut s'expliquer de différentes manière :

1. Le modèle ne décrit pas de manière précise les phénomènes expérimentaux
2. Certains paramètres supposés connus sont mal définis
3. Les fonctions de sensibilité des paramètres ne sont pas assez linéairement indépendantes
4. Le bruit est d'une trop grande intensité comparé à la sensibilité du modèle à certains paramètres recherchés

5. Le bruit n'est pas un bruit blanc (additif, d'espérance nulle, non corrélé et de variance constante, indépendante de  $t$ )

L'identification des paramètres n'est cependant pas forcément immédiatement à défausser. Par exemple, si nous nous plaçons dans la configuration 2, l'identification est certes biaisée mais l'unicité de la solution étant toujours présente, les paramètres identifiés peuvent être toujours utiles à condition que le biais ne soit pas trop grand et que les barres d'erreurs associées soient correctement définies. Dans le cas où le biais des résidus est lié au cas 3 par exemple, alors il n'est peut être pas convenable d'utiliser les paramètres identifiés même avec une barre d'erreur correctement calculée. Un des atouts de la méthode MCMC, décrite par la suite dans le manuscrit, est l'implémentation de manière très simple d'un moyen de réduire le biais dans le cas où nous faisons face à une mauvaise connaissance des paramètres connus.

Également, l'incertitude sur l'identification des paramètres est directement liée au niveau de bruit. En effet, lors de l'estimation de l'erreur sur l'identification, la somme des résidus au carré est très souvent utilisée. L'erreur d'estimation peut se formaliser telle que :

$$\text{Cov}(\Omega_i) \propto R^2 [SS^T]^{-1} \quad (3.81)$$

où  $R$  sont les résidus et  $S$  est la matrice de sensibilité (ou matrice Jacobienne  $J$ ). Ainsi, un trop haut niveau de bruit conduira à une estimation incertaine (mais néanmoins juste). Un dernier point de discussion important concernant le niveau de bruit est l'influence de ce dernier sur les algorithmes d'optimisation. En effet, comme nous le verrons par la suite, différents types d'algorithmes d'optimisation sont disponibles et ces derniers utilisent parfois la fonction objectif (relation (3.75)) couplée à la matrice de sensibilité au cours de leurs itérations. Cette fonction objectif est elle aussi également directement proportionnelle au bruit. Il arrive donc parfois que, en fonction des calculs réalisés dans les algorithmes, le niveau de bruit couplé à une faible sensibilité provoque une stagnation du processus itératif. C'est-à-dire que la valeur optimale calculée n'évolue que très peu au fur et à mesure des itérations et restera « bloquée » proche de son point de départ.

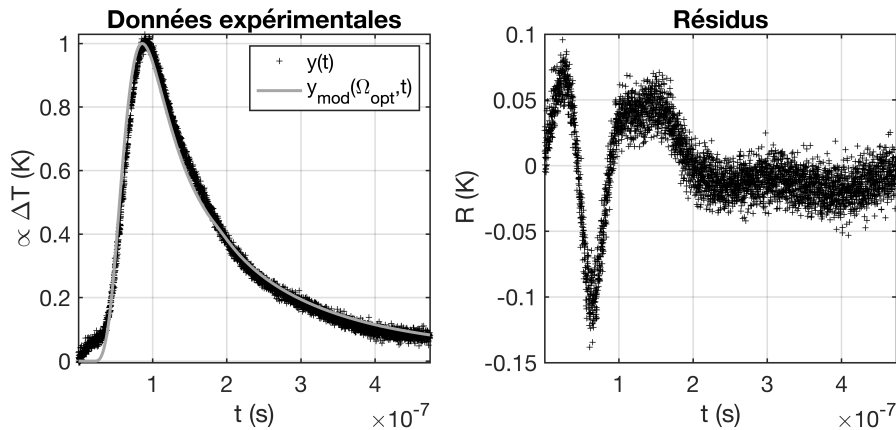


FIGURE 3.20 – À gauche sont reportées les données expérimentales  $y(t)$  acquises avec la méthode PPTR et le fit optimal  $y_{\text{mod}}(\Omega_{\text{opt}}, t)$  à la suite d'une méthode inverse. À droite, les résidus liés à l'identification sont tracés.

### Normalisation du signal expérimental

Il arrive parfois que lors d'expériences liées à la caractérisation thermique, l'étalonnage et la calibration de certains paramètres soient compliqués ou bien non nécessaires à l'exploitation des données. Par exemple, dans les méthodes de radiométrie photothermique ou bien les méthodes flash, il est possible (comme expliqué dans la sous-section précédente) de se passer de la température absolue en surface. En effet, les variations relatives

entre l'état à l'équilibre et après perturbation suffisent parfois à extraire certains paramètres thermophysiques du problème, comme des diffusivités thermiques ou conductivités thermiques (si l'on possède un matériau de référence) par exemple. Afin d'étudier les variations relatives, il faut diviser la réponse par un signal de référence ou un point de référence, c'est l'étape de normalisation du signal. La variation relative en température  $\Delta T_N$  peut donc s'exprimer telle que :

$$\Delta T_N(t, t_i) = \frac{\Delta T(t)}{\Delta T(t_i)} \quad (3.82)$$

### Optimisation de la normalisation du signal expérimental

Usuellement, le temps  $t_i$  choisi pour la normalisation du signal est le temps  $t_m$  pour lequel  $\Delta T$  est maximal. Ainsi, le thermogramme est borné entre 0 et 1. Cette méthode de normalisation est suffisante pour de nombreuses applications, surtout quand il n'y a qu'un seul paramètre à estimer. Cependant, lorsque plusieurs paramètres sont à estimer et que ceux-ci ont leurs fonctions de sensibilité corrélées, normaliser par  $\Delta T(t_m)$  n'est pas toujours le plus judicieux. En effet l'étude du point  $t_i$  pour lequel normaliser le signal peut être un atout pour dé-corréler les fonctions de sensibilité et également potentiellement accroître leur amplitude. En effet si nous rappelons l'expression de la sensibilité réduite appliquée à la relation 3.82 :

$$S_{\Omega_i}(t, t_i, \Omega_i) = \frac{\partial \Delta T_N(t, t_i, \Omega_i)}{\partial \Omega_i} \Omega_i = \frac{\partial}{\partial \Omega_i} \left( \frac{\Delta T(t, \Omega_i)}{\Delta T(t = t_i, \Omega_i)} \right) \Omega_i \quad (3.83)$$

Après développement, il vient :

$$S_{\Omega_i}(t, t_i, \Omega_i) = \frac{\frac{\partial}{\partial \Omega_i} [\Delta T(t, \Omega_i)] \Delta T(t = t_i, \Omega_i) - \Delta T(t, \Omega_i) \frac{\partial}{\partial \Omega_i} [\Delta T(t = t_i, \Omega_i)]}{\Delta T(t = t_i, \Omega_i)^2} \Omega_i \quad (3.84)$$

Afin d'alléger un peu l'écriture et de permettre une meilleure lisibilité, remplaçons  $\Delta T(t = t_i, \Omega_1, \Omega_2)$  par  $K_i(\Omega_1, \Omega_2)$ . Si nous nous intéressons maintenant au rapport des fonctions de sensibilité réduite, il vient :

$$\frac{S_{\Omega_1}(t, t_i, \Omega_1, \Omega_2)}{S_{\Omega_2}(t, t_i, \Omega_1, \Omega_2)} = \frac{\left( \frac{\partial}{\partial \Omega_1} [\Delta T(t, \Omega_1, \Omega_2)] K_i(\Omega_1, \Omega_2) - \Delta T(t, \Omega_1, \Omega_2) \frac{\partial}{\partial \Omega_1} [K_i(\Omega_1, \Omega_2)] \right) \Omega_1}{\left( \frac{\partial}{\partial \Omega_2} [\Delta T(t, \Omega_1, \Omega_2)] K_i(\Omega_1, \Omega_2) - \Delta T(t, \Omega_1, \Omega_2) \frac{\partial}{\partial \Omega_2} [K_i(\Omega_1, \Omega_2)] \right) \Omega_2} \quad (3.85)$$

Il est ainsi mis en évidence que le choix de  $t_i$ , qui influe sur la valeur de  $K_i$ , aura directement un impact sur le ratio des fonctions de sensibilité réduites  $S_{\Omega_1}/S_{\Omega_2}$  et sur l'amplitude des fonctions de sensibilité elles-mêmes. Afin d'illustrer ces propos, reprenons la configuration décrite en Fig. 3.17 et les paramètres listés dans le Tableau 3.5. Considérons maintenant que l'épaisseur du TiN, à la place de celle de 300 nm considérée précédemment, est maintenant de 1000 nm. Ce changement est fait dans le but d'augmenter la sensibilité à  $\lambda_{TiN}$  et par conséquent d'augmenter le contraste sur l'identification de paramètres liée à l'optimisation de la normalisation. Tout ceci dans le but de rendre la compréhension plus facile pour le lecteur.

Les paramètres  $\lambda_{TiN}$  et  $RTC_{Pt/TiN}$  ont été estimés par méthode inverse en utilisant l'algorithme du Simplex de Nelder-Mead (qui sera détaillé par la suite) et pour différentes valeurs de  $K_i$  (et par conséquent pour différents  $t_i$ ). L'identification a été répétée 20 fois pour chaque temps  $t_i$ . La moyenne de ces 20 simulations a été retenue comme valeur finale. Les résultats de l'identification des paramètres en fonction de  $t_i$  sont reportés sur la Fig. 3.21 et sur la Fig. 3.22. Sur la Fig. 3.21 sont tracées les erreurs en pour-cent entre le paramètre identifié et le paramètre réel. Sur la Fig. 3.22 sont tracées les valeurs des paramètres identifiés.

Plusieurs remarques peuvent être émises à partir de ces tracés. Premièrement, nous remarquons qu'autour de  $t_i \approx [1, 2 - 1, 5] \times 10^{-7}$  s, l'identification est la pire pour les deux paramètres, ce qui signifie que  $K_i$  a soit diminué la valeur des fonctions de sensibilité, soit a réduit l'indépendance linéaire des fonctions de sensibilité. Deuxièmement, nous remarquons que deux temps  $t_1 \approx 2 \times 10^{-7}$  s et  $t_2 \approx 0,9 \times 10^{-7}$  s se démarquent et permettent une meilleure identification soit de  $\lambda_{TiN}$  soit de  $RTC_{Pt/TiN}$ . Le temps  $t_i$  usuel a également été

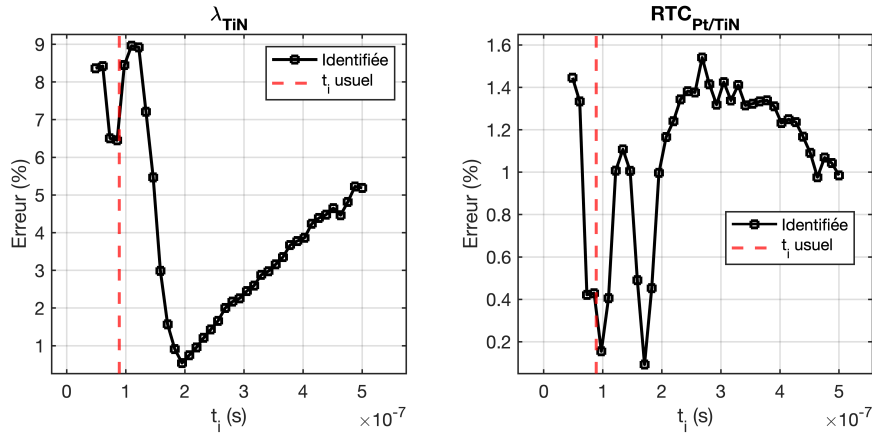


FIGURE 3.21 – Erreur d’identification commise sur les paramètres en fonction de leur valeur réelle pour différents temps de normalisation  $t_i$ .

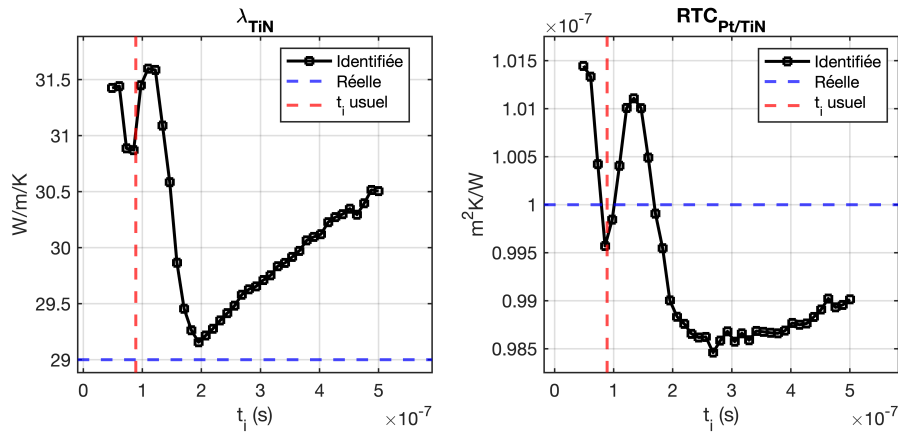


FIGURE 3.22 – Valeur des paramètres identifiée par méthode inverse. En bleu est reportée la valeur réelle du paramètre.

reporté, c’est le temps  $t_i$  qui correspond au maximum d’amplitude du thermogramme.

Afin d’avoir une idée encore un peu plus précise de l’influence de  $t_i$  sur la solution, les fonctions de sensibilité réduites, les ratios des fonctions de sensibilité ainsi que les thermogrammes ont été tracés lorsque l’on considère  $t_1$  ou  $t_2$  comme temps de normalisation. À titre de comparaison, la sortie du modèle lorsque l’on normalise de manière usuelle (c’est-à-dire par rapport au maximum d’amplitude) a également été calculée. Les fonctions de sensibilité réduites ainsi que leur ratios sont reportés sur la Fig. 3.23. Les thermogrammes quant à eux sont reportés en Fig. 3.24. Il est important de souligner que les fonctions de sensibilité réduites, afin de pouvoir être comparées entre elles, ont été normalisées par rapport à la valeur maximale du thermogramme. Le cas contraire, il aurait été difficile de les comparer. En effet, une variation de 1 K sur un thermogramme ayant une valeur maximale de 20 K est bien différent d’une variation de 0,5 K sur un thermogramme ayant une valeur maximale de 2 K.

Nous pouvons remarquer sur la Fig. 3.23 que les amplitudes des fonctions de sensibilité, ainsi que leur allure, sont notablement différentes. Ces différences se traduisent également sur le ratio des fonctions de sensibilité. En effet, normaliser par rapport au maximum ne permet pas une aussi bonne indépendance linéaire des paramètres qu’en normalisant en utilisant  $t_1$  ou  $t_2$ . De plus, en s’intéressant à la Fig. 3.24, nous pouvons remarquer que ce sont également les allures des thermogrammes qui sont modifiées en fonction de  $t_i$ . Ces variations illustrent dans quelle mesure  $K_i$  influe la sortie du modèle et l’importance de le choisir de manière optimale. Une autre

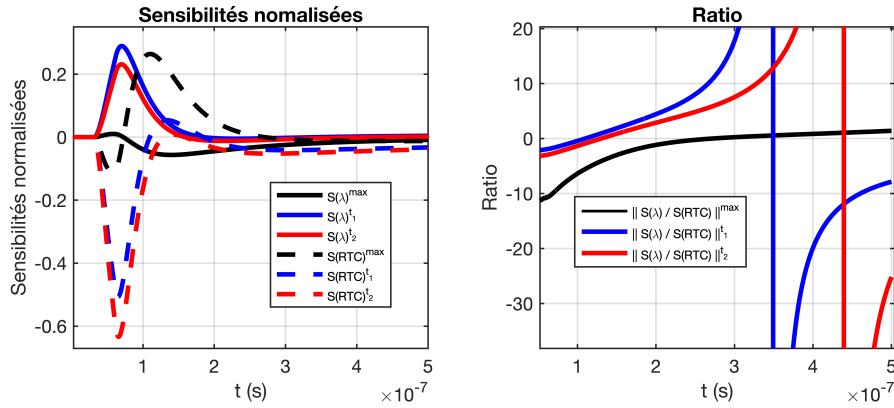


FIGURE 3.23 – À gauche sont reportées les fonctions de sensibilité réduites des paramètres pour différents temps de normalisation  $t_i$ . À droite sont reportées le ratio des fonctions de sensibilité réduites des paramètres pour différents temps de normalisation  $t_i$ .

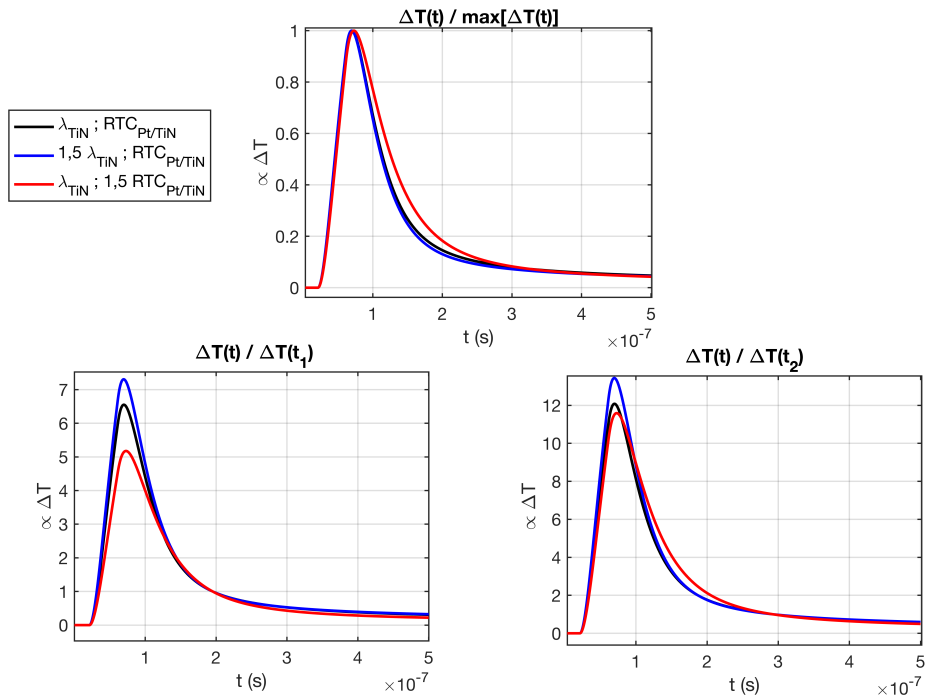


FIGURE 3.24 – Thermogrammes pour différents temps de normalisation lorsque les paramètres varient de 50%.

façon de déterminer le temps optimal de normalisation, sans avoir à identifier les paramètres pour chaque  $t_i$ , est illustrée sous-section (3.5.6).

### 3.5.3 Algorithme de Levenberg-Marquardt

L'algorithme de Levenberg-Marquardt est un algorithme de minimisation basé sur une descente de gradient. Il fait partie des méthodes des moindres carrés non linéaires. Le but de l'algorithme est de minimiser une fonction objectif semblable à celle exprimée dans la relation 3.75. Les paramètres recherchés  $\Omega_i$  vont être calculés à l'aide d'un processus itératif de  $k$  itérations où  $\Omega_{i_{k+1}} = \Omega_{i_k} + \delta$ . Pour trouver la valeur de  $\delta$ , nous partons du

développement de Taylor :

$$y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t) \approx y_{mod}(\Omega_{i_k}, t) + J_i \delta \quad (3.86)$$

où  $J$  est la matrice Jacobienne définie telle que :

$$J_i = \frac{\partial y_{mod}(\Omega_{i_k}, t)}{\partial \Omega_i} \quad (3.87)$$

À la suite de calculs arithmétiques détaillés en Annexe A.5, il est possible d'exprimer  $\delta$  tel que :

$$\delta = [J_i^T J_i + \gamma I]^{-1} J^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k}, t)] \quad (3.88)$$

où  $I$  est la matrice identité et  $\gamma$  est un paramètre de régularisation permettant d'augmenter le conditionnement de la matrice  $[J_i^T J_i + \gamma I]$  et donc de faciliter son inversion. Ce qui donne finalement :

$$\Omega_{i_{k+1}} = \Omega_{i_k} + [J_i^T J_i + \gamma I]^{-1} J^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k}, t)] \quad (3.89)$$

Le processus continue jusqu'à obtenir la précision  $\epsilon$  que nous voulons, afin de satisfaire :

$$F(\Omega_{i_{k+1}}) < \epsilon \quad (3.90)$$

Le détail des calculs des erreurs  $\sigma_{esti}$  liées à la minimisation est explicité Annexe A.5. Il en vient :

$$\text{Cov}(\sigma_{esti}) = \frac{\sum_{n=0}^{n_f} [y_{exp}(t_n) - y_{mod}(\Omega_{i_{opt}}, t_n)]^2}{\nu} [J^T J]^{-1} \quad (3.91)$$

où  $\nu$  est le degré de liberté statistique, s'exprimant tel que :

$$\nu \equiv \text{nombre de mesures} - \text{nombre de paramètres à déterminer}$$

Il est intéressant de souligner qu'il est possible d'ajouter une incertitude sur les paramètres connus et des conditions sur les paramètres inconnus à l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Il suffit d'incorporer une matrice  $W$ , qui est l'inverse de la matrice de covariance, dans la relation (3.88). Ce qui donne :

$$\delta = [J_i^T W J_i + \gamma I]^{-1} J^T W [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k}, t)] \quad (3.92)$$

L'ajout de  $W$  peut, dans certains cas, augmenter de manière non négligeable le temps nécessaire à l'algorithme pour converger vers une valeur optimale du paramètres recherché.

### 3.5.4 Algorithme du simplex de Nelder-Mead

L'algorithme du simplex de Nelder-Mead (ou « Downhill simplex method ») est un algorithme d'optimisation permettant de minimiser la fonction objectif  $F(\Omega_i)$  à l'aide d'une méthode géométrique. En effet, l'idée principale est de minimiser le volume d'un simplex possédant  $N_p + 1$  sommets, où  $N_p$  est le nombre de paramètres  $\Omega_i$  ( $i = 1, \dots, N_p$ ) recherchés. Les différentes opérations réalisées pour minimiser le volume sont : réflexion, expansion, contraction et homothétie. Il a comme principal avantage de très bien s'appliquer aux fonctions non dérivables contrairement aux méthodes de descente du gradient, avec une facilité de mise en oeuvre. Le principal inconvénient est que la génération du simplex initial est un choix arbitraire, en général nous définissons des paramètres de départ qui constitueront un sommet du simplex et les points restants sont établis en se déplaçant avec un pas constant dans chacune des directions. Dans certains cas, cela peut réduire la vitesse de convergence de l'algorithme car les paramètres n'ont pas le même ordre de grandeur, ou amener à rencontrer des minima

**Algorithme 3.1** Algorithme de Levenberg-Marquardt (pseudo-code)

---

```

1- entrer:  $\Omega_{i_0}$ 
2- entrer:  $\epsilon$ 
3-  $\Omega_i = \Omega_{i_0}$ 
4-  $\gamma = 1$ 
5-  $\nu = 2$ 
6- calculer:  $J_i(\Omega_i, t)$  (matrice Jacobienne)
7- évaluer:  $F(\Omega_i)$  (fonction objectif)
8- tant que  $F(\Omega_i) \geq \epsilon$  faire
    9-  $\gamma_1 = \gamma$ 
    10-  $\gamma_2 = \gamma/\nu$ 
    11-  $\delta_1 = [J_i^T J_i + \gamma_1 I]^{-1} J^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_i, t)]$ 
    12-  $\delta_2 = [J_i^T J_i + \gamma_2 I]^{-1} J^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_i, t)]$ 
    13- évaluer:  $F_1 = f(\Omega_i + \delta_1)$ 
    14- évaluer:  $F_2 = f(\Omega_i + \delta_2)$ 
    15- si  $F_1 > F$  &  $F_2 > F$  alors
        16-  $\gamma_3 = \gamma\nu$ 
        17-  $\delta_3 = [J_i^T J_i + \gamma_3 I]^{-1} J^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_i + \delta, t)]$ 
        18- évaluer:  $F_3 = f(\Omega_i + \delta_3)$ 
        19- tant que  $F_3 > F$  faire
            20-  $\gamma_3 = \gamma_3\nu$ 
            21-  $\delta_3 = [J_i^T J_i + \gamma_3 I]^{-1} J^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_i + \delta, t)]$ 
            22- évaluer:  $F_3 = f(\Omega_i + \delta_3)$ 
        23- fin tant que
        24-  $\delta = \delta_3$ 
        25-  $\gamma = \gamma_3$ 
    26- autrement si  $F_2 < F$ 
        27-  $\delta = \delta_2$ 
        28-  $\gamma = \gamma_2$ 
    29- autrement
        30-  $\delta = \delta_1$ 
        32-  $\gamma = \gamma_1$ 
    32- fin si
    33-  $\Omega_i = \Omega_i + \delta$ 
    34- évaluer:  $F(\Omega_i)$ 
    35- calculer:  $J_i(\Omega_i, t)$ 
36- fin tant que
37- sortie:  $\Omega_{i_{opt}} = \Omega_i$ 

```

---

locaux. Une illustration graphique de l'algorithme est présentée en Annexe A.6.

### 3.5.5 Monte Carlo avec Chaines de Markov (MCMC)

Lors de recherche de paramètres, il arrive parfois que certains paramètres supposés connus soient en réalité mal définis. C'est le cas assez souvent dans les problèmes thermiques, par exemple la conductivité thermique, la chaleur spécifique ou bien même la densité sont des valeurs dépendantes de la méthode de fabrication du matériau. Ainsi, il se peut que ces valeurs soient connues à écart type  $\sigma$  près. Les méthodes de Monte Carlo avec



**Algorithme 3.2** Algorithme du simplexe de Nelder-Mead (pseudo-code)

---

```

1- entrer:  $\{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{N+1}\}$  (sommets du simplexe de départ)
2- tant que  $\max(\|F(\Omega_{j \neq i}, t) - \min(F(\Omega_i, t))\|) \geq \epsilon$  faire
    3- trier  $\Omega_i$  tels que:  $F(\Omega_1) \leq F(\Omega_2) \leq \dots \leq F(\Omega_{N+1})$ 
    4-  $\Omega_0 = \text{mean}(\{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N\})$ 
    6-  $\Omega_r = \Omega_0 + (\Omega_0 - \Omega_{N+1})$  (réflexion de  $\Omega_{N+1}$  par rapport à  $\Omega_0$ )
    7- si  $F(\Omega_1) \leq F(\Omega_r) < F(\Omega_N)$  alors
        8-  $\Omega_{N+1} = \Omega_r$ 
        9- retour à l'étape (2)
    10- si  $F(\Omega_r) < F(\Omega_1)$  alors
        11-  $\Omega_e = \Omega_0 + 2(\Omega_r - \Omega_0)$  (expansion)
        12- si  $F(\Omega_e) \leq F(\Omega_r)$  alors
            13-  $\Omega_{N+1} = \Omega_e$ 
            14- retour à l'étape (2)
        15- autrement
            16-  $\Omega_{N+1} = \Omega_r$ 
            17- retour à l'étape (2)
        18- fin si
    19- si  $F(\Omega_r) \geq F(\Omega_N)$  alors
        20-  $\Omega_c = \Omega_0 + \frac{1}{2}(\Omega_{N+1} - \Omega_0)$  (contraction)
        21- si  $F(\Omega_c) < F(\Omega_{N+1})$ 
            22-  $\Omega_{+1} = \Omega_c$ 
            23- retour à l'étape (2)
        24- autrement
            25-  $\Omega_{i \neq 1} = \Omega_1 + \frac{1}{2}(\Omega_i - \Omega_1)$  (homothétie)
            26- retour à l'étape (2)
        27- fin si
    28- fin si
29- fin tant que
sortie:  $\Omega_{opt} = \Omega_0$ 

```

---

Chaines de Markov (MCMC) sont des méthodes d'optimisation où il est possible de faire intervenir facilement les incertitudes sur les paramètres connus sans contrepartie. Ce n'est pas forcément le cas d'autres algorithmes, par exemple l'algorithme de Levenberg-Marquardt permet d'ajouter des incertitudes sur les paramètres mais en rallonge le temps de calcul. Ainsi, à la fin de l'identification des paramètres, nous pouvons avoir un intervalle de confiance prenant en compte également notre confiance sur les paramètres connus. Cependant, il faut faire attention, car si nos paramètres connus ont une incertitude trop grande, ceux ci vont venir perturber l'identification en ajoutant un biais d'identification sur les paramètres recherchés. C'est pourquoi, les méthodes MCMC sont des méthodes extrêmement robustes mais nécessitant une phase de « calibration » et de réglage de la part de l'utilisateur. Autrement, cette méthode ne donnera dans le meilleur des cas qu'une solution heuristique du problème, ce qui va contre le consensus principal sur l'utilisation des méthodes Bayésiennes : ce sont des méthodes très robustes mais très souvent chronophages . Il serait donc dommage de dépenser plusieurs heures de calcul pour une moins bonne solution qu'avec l'algorithme de Nelder-Mead qui, lui, conduit à un minimum en

quelques secondes.

### Algorithme de Metropolis-Hastings

Les méthodes de Monte Carlo sont basées sur deux théorèmes : la loi des grands nombres et le théorème central limite. Le premier exprime le fait que, si nous tirons une infinité d'échantillons appartenant à une distribution aléatoire, alors la moyenne de tous ces échantillons tend vers l'espérance de cette distribution aléatoire. Le deuxième théorème établit que la somme de variables aléatoires indépendantes et identiques tend vers une variable aléatoire avec une distribution normale, ce qui signifie qu'un intervalle de confiance peut être calculé. L'algorithme de Metropolis-Hastings est un algorithme permettant d'échantillonner une variable aléatoire  $P_n$  en permettant simultanément une inférence Bayésienne. Notre but sera de considérer les paramètres recherchés comme des variables aléatoires et de les échantillonner. Une fois un nombre d'échantillons  $N_{\text{échantillon}}$  suffisant atteint, nous pourrons en calculer la moyenne (considérée comme l'espérance), et ainsi obtenir la valeur des paramètres. Il existe plusieurs façons d'échantillonner une variable aléatoire pour les méthodes de Monte-Carlo mais l'algorithme de Metropolis-Hastings est très simple à implémenter et robuste, c'est pourquoi nous avons décidé de le présenter dans ce travail. L'algorithme de Metropolis-Hastings se formalise tel que :

---

#### Algorithme 3.3 Algorithme de Metropolis-Hastings (pseudo-code)

---

```

1- entrer:  $P_1 = \{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{N+1}\}$  (paramètres de départ)
2-  $n = 1$ 
4- Tant que  $n < N_{\text{échantillon}}$ 
    5- échantillonner:  $P^*$  (candidat)
    6- calculer:  $\alpha(P^*|P_n)$  (rapport des probabilités à posteriori)
    7- échantillonner:  $X \sim U(0,1)$  (variable uniformément distribuée)
    8- si  $X \leq \alpha(P^*|P_n)$ 
        9-  $n = n + 1$ 
        10-  $P_n = P^*$ 
        11- retour à l'étape (5)
    12- autrement
        13- retour à l'étape (5)
    14- fin si
15- fin tant que
16- sortie:  $\Omega_{opt} = \text{mean}(P_n)$ 

```

---

où  $\alpha(P^*|P_n) = \frac{\pi(Y|P^*)\pi(P^*)q(P_n|P^*)}{\pi(Y|P_n)\pi(P_n)q(P^*|P_n)}$  est le rapport des probabilités « a posteriori » entre le candidat  $P^*$  et l'échantillon de l'itération précédente  $P_n$ . Les étapes de l'échantillonnage sont illustrées schématiquement sur la Fig. 3.25.

La densité de probabilité « de proposition »  $q$  est choisie arbitrairement pour chaque paramètre  $\Omega$  de  $P_n$ , elle sert à échantillonner des candidats avant d'être acceptés ou rejetés. Cette densité de probabilité a été choisie dans notre cas comme une distribution normale centrée sur l'échantillon de l'itération précédente  $P_n$  et d'écart type correspondant à 5% de la valeur de  $P_n$ . C'est ici que l'appellation Chaines de Markov prend son sens, en effet, les échantillons tirés ne dépendent directement que de l'échantillon tiré précédemment, ce qui est la caractéristique principale des Chaines de Markov.

Les densités de probabilité « a priori »  $\pi(P)$  peuvent être définies elles aussi arbitrairement et se basent sur des connaissances antérieures à la mesure elle-même. Elle peuvent être fondées sur d'anciennes expériences, des calculs théoriques ou simplement du bon sens (il y a certains paramètres physiques qui ne peuvent pas être

négatifs par exemple). Nous verrons un peu plus loin dans le manuscrit que dans le cadre de nos expériences, les connaissances a priori ont été établies à l'aide de calculs théoriques issus de la physique de la matière condensée. Ces informations ont ensuite été exprimées en définissant  $\pi(P)$  sous forme de distributions normales bornées  $([A; B])$  de moyenne  $\mu$  (valeur théorique) et d'écart type  $\sigma$  (10% de la valeur théorique).

La distribution de vraisemblance  $\pi(Y|P^*)$  est elle aussi choisie arbitrairement et se doit d'être inversement proportionnelle à la fonction objectif décrite par la relation 3.75 : plus  $f$  est faible plus la probabilité  $\pi(Y|P^*)$  est grande et inversement.

Une illustration graphique de l'échantillonnage par l'algorithme de Metropolis-Hastings pour de nombreux échantillons est donnée dans la sous-section (4.5.3).

### Améliorations (DRAM)

Afin d'améliorer l'efficacité de la méthode MCMC, l'algorithme « Delayed-Rejection Adaptive Metropolis » (DRAM) est utilisé [131]. Il est une combinaison de la « Delayed-Rejection » (DR) [132] et de l'algorithme « Adaptive Metropolis » (AM) [133]. La DR permet, dans le cas où le nouvel échantillon proposé est rejeté, de ne pas simplement le discréditer mais d'en proposer un autre en lien avec ce dernier. Pour proposer un nouvel échantillon, la distribution de probabilité du premier candidat est réduite (réduction de l'écart type) puis un tirage est de nouveau réalisé. Le second candidat est accepté si  $X \sim U(0, 1)$  est inférieur au rapport des probabilités « a posteriori »  $\alpha_{i+1}$  :

$$\alpha_{i+1}(P^{**}|P_n, P^*) = \frac{\pi(Y|P^{**})\pi(P^{**})q_i(P^*|P^{**})q_{i+1}(P^{**}|P^*, P_n)[1 - \alpha_i(P^*|P^{**})]}{\pi(Y|P_n)\pi(P_n)q_i(P^*|P_n)q_{i+1}(P^{**}|P_n, P^*)[1 - \alpha_i(P^*|P_n)]} \quad (3.93)$$

Nous avons décidé d'utiliser jusqu'à 3 réductions successives de la distribution de probabilité avant de tirer de nouveau un échantillon complètement nouveau. Les réductions successives sont d'un facteur 5 puis 4 puis 3. Il est possible de réitérer l'opération plus de 3 fois si voulu, il est également possible d'élargir la distribution au lieu de la réduire. Cela rend le tirage moins « punitif » mais peut réduire la précision de l'algorithme.

L'algorithme AM permet de modifier la distribution de probabilité « de proposition »  $q$  en fonction de l'historique des tirages, c'est-à-dire en fonction du comportement de la chaîne de Markov. Toutes les  $K$  itérations (paramètre arbitraire), l'écart type de  $q$  est remplacé par l'écart type calculé à partir des  $K$  dernières itérations tel que :

$$\sigma_K = \begin{cases} \sigma_{ini}, & n < K \\ S_d * \sigma(P_0, P_1, \dots, P_K) + S_d I_d & n > K \end{cases} \quad (3.94)$$

Ici,  $I_d$  est matrice identité de dimension  $d$ . Le paramètre  $S_d$  ne dépend que de la dimension  $d$  (c'est à dire du nombre de paramètres à identifier) et est généralement choisi tel que  $S_d = (2, 4)^2/d$  [134]. Il y a de nombreuses façons de combiner le DR et le AM en DRAM, dans ce travail la distribution  $q$  est modifiée selon AM en premier puis la DR est appliquée.

### 3.5.6 Test de robustesse

Dans cette sous-section, un test de robustesse est réalisé sur un cas similaire aux configurations expérimentales rencontrées avec la méthode PPTR. Dans un premier temps, le test de robustesse est réalisé lorsque les conductivités thermiques du problème sont bien connues. Dans un second temps, il est réalisé lorsque les conductivités thermiques ont 10% d'erreur afin de mettre en avant un des atouts principaux de la méthode MCMC. Le test de robustesse est réalisé pour chaque algorithme d'optimisation précédemment décrit. Une illustration de l'échantillon considéré pour les tests de robustesse est reportée sur la Fig. 3.17 et les paramètres thermophysiques utilisés sont reportés dans le Tableau 3.5. Le diamètre de la source d'excitation est  $r_0 = 1$  mm

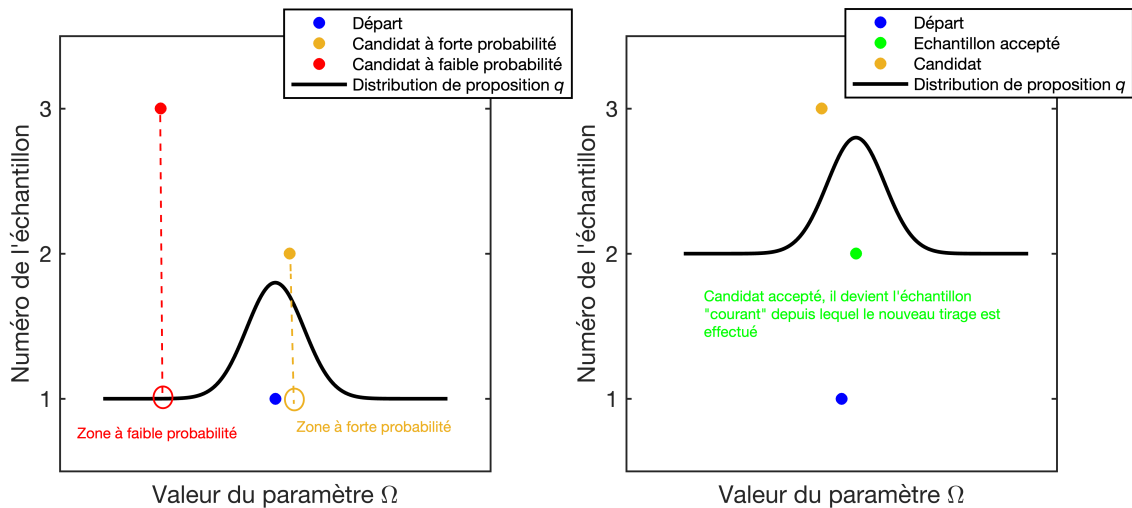


FIGURE 3.25 – Représentation schématique de l'échantillonnage de l'algorithme de Metropolis-Hastings.

dans notre cas. Durant le test de robustesse, nous voulons essayer de retrouver par méthode inverse la valeur de  $\lambda_{TiN}$  et  $RTC_{Pt/TiN}$ . Une analyse du temps optimal de normalisation a été réalisée et reportée sur la Fig. 3.26. Nous pouvons remarquer que deux temps optimaux de normalisation  $t_2 = 1,5875 \times 10^{-7}$  s (pour  $RTC_{Pt/TiN}$ ) et  $t_1 = 1,85 \times 10^{-7}$  s (pour  $\lambda_{TiN}$ ) se démarquent. À titre d'illustration, les sensibilités réduites aux deux paramètres recherchés ainsi que leur ratio sont reportés sur la Fig. 3.27. Étant donné que la sensibilité à  $\lambda_{TiN}$  est la plus faible, il est judicieux d'optimiser la sensibilité à ce dernier. Avec cette considération à l'esprit, le meilleur temps de normalisation est donc  $t_1$ . Une comparaison entre la résolution du problème avec normalisation par rapport à  $\Delta T(t_1)$  et avec normalisation par rapport à  $\max[\Delta T(t)]$  sera également faite afin de mettre en avant l'intérêt d'une telle approche pour les méthodes inverses.

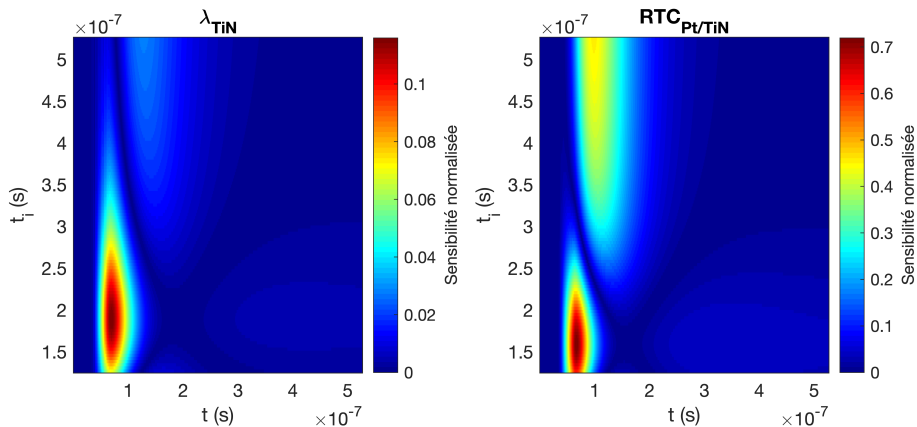


FIGURE 3.26 – Sensibilités du modèle aux différents paramètres recherchés pour différents temps de normalisation  $t_i$ . Dans notre cas, deux temps optimaux de normalisation sont observables  $t_2 = 1,5875 \times 10^{-7}$  s et  $t_1 = 1,85 \times 10^{-7}$  s.

Il est également légitime de se demander quelle est l'influence de la valeur des paramètres recherchés sur le temps optimal de normalisation  $t_i$ . Comment être sûrs de bien identifier ce dernier lorsque nous n'avons aucune information sur les paramètres recherchés? En effet, les fonctions de sensibilité discrètes a priori dépendent de la valeur du paramètre que nous essayons d'identifier. Si nous nous reportons à la Fig. 3.28, nous pouvons nous apercevoir que le temps optimal de normalisation  $t_i$  ne dépend pas de la valeur de  $RTC_{Pt/TiN}$  mais dépend bien

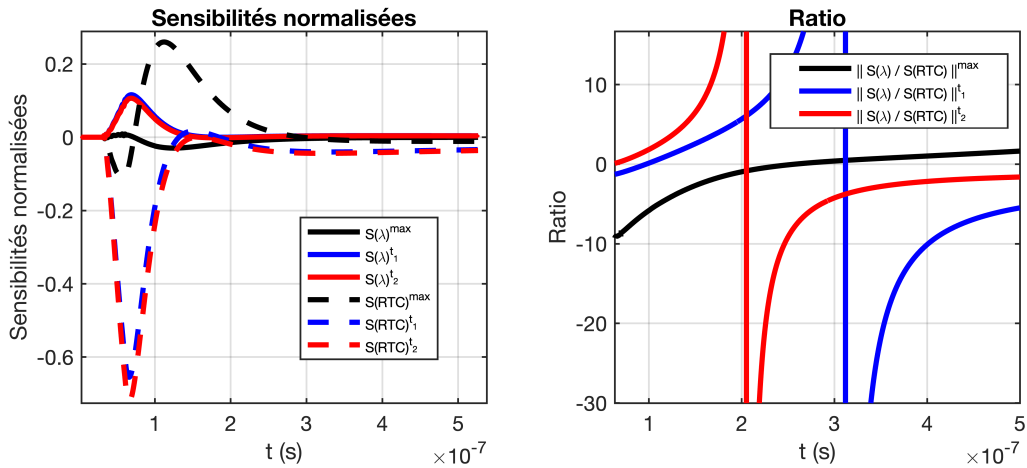


FIGURE 3.27 – Fonctions de sensibilité réduites du modèle aux paramètres ainsi que leurs ratios pour les normalisations par rapport aux temps optimaux  $\Delta T(t_1)$ ,  $\Delta T(t_2)$  et par rapport à  $\max[\Delta T(t)]$ .

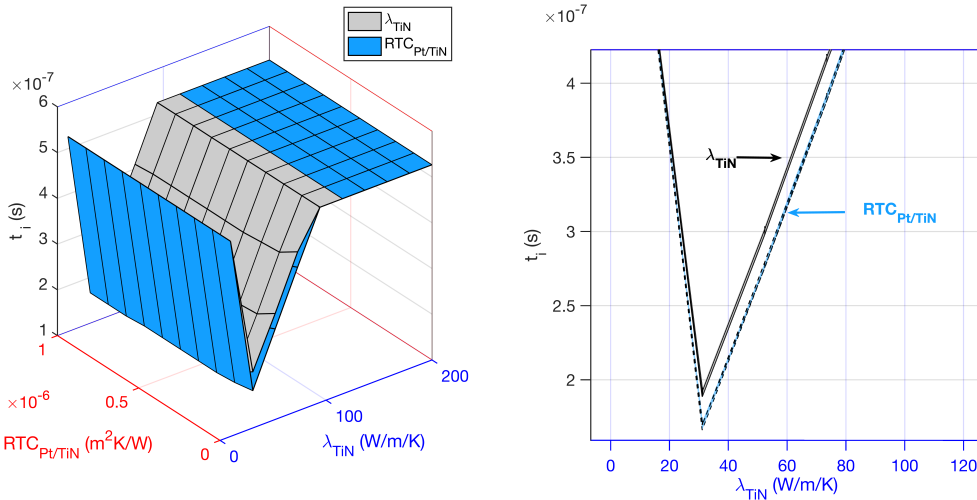


FIGURE 3.28 – Temps optimal de normalisation  $t_i$  en fonction de la valeur réelle des paramètres recherchés.

de la valeur de  $\lambda_{TiN}$ . Ce comportement n'est pas surprenant car la résistance thermique n'est jamais liée à une notion de temps tandis que la conductivité thermique l'est au travers de la diffusivité thermique. Cependant, il est possible, dans certains cas, d'obtenir une idée du temps optimal de normalisation pour une conductivité thermique même si nous ne connaissons pas la valeur celle-ci. En effet, si nous connaissons le temps optimal de normalisation pour une résistance thermique de contact  $RTC_{1/2}$  entre une couche 1 et une couche 2, alors le temps optimal de normalisation pour la conductivité thermique de la couche 2 sera proche de ce dernier. C'est d'autant plus vrai lorsque l'épaisseur du matériau est faible et que ce dernier est très conducteur. Si l'épaisseur est grande ou que le matériau est isolant, alors les deux temps seront éloignés. Ce phénomène peut être observé dans la sous-section (4.12) où nous avons affaire à un matériau isolant décliné en différentes épaisseurs.

### Conductivités thermiques du problème bien définies

Les résultats des trois algorithmes de minimisation sont reportés dans le Tableau 3.6, les fit optimaux ainsi que les résidus sont tracés sur la Fig. 3.29. Les temps de simulation  $t_{simu}$  ont également été enregistrés pour chaque méthode. La méthode MCMC n'a utilisé aucune connaissance a priori et 30 000 échantillons ont été

tirés. Les 5000 premiers échantillons n'ont pas été considérés pour le calcul de la moyenne et de l'écart type, ces échantillons non pris en compte sont en général appelés « burn-in ». Les points de départ pour les paramètres sont  $\lambda_{ini} = 1$  W/m/K et  $RTC_{ini} = 1 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W. Les informations supplémentaires liée à la méthode MCMC comme les Chaines de Markov, la densité de répartition des échantillons et la dispersion des duets de paramètres sont reportés respectivement sur la Fig. 3.30, sur la Fig. 3.31 et sur la Fig. 3.32.

	$\lambda_{TiN}$ (W/m/K)	$RTC_{Pt/TiN}$ (m <sup>2</sup> K/W)	$t_{simu}$ (s)
Réel	29	$1 \times 10^{-7}$	-
Départ	1	$1 \times 10^{-8}$	-
N.-M.	30,68	$1,01 \times 10^{-7}$	4,40
MCMC	(30,820±4,36)	$(1,01 \pm 0,06) \times 10^{-7}$	803,42
L.-M.	1,00	$1,07 \times 10^{-8}$	0,43
L.-M. (réduction d'échelle)	(24,87±60,43)	$(9,89 \pm 0,31) \times 10^{-8}$	4,39

(a)  $\Delta T(t)/\Delta T(t_1)$

	$\lambda_{TiN}$ (W/m/K)	$RTC_{Pt/TiN}$ (m <sup>2</sup> K/W)	$t_{simu}$ (s)
Réel	29	$1 \times 10^{-7}$	-
Départ	1	$1 \times 10^{-8}$	-
N.-M.	23,54	$9,75 \times 10^{-8}$	3,42
MCMC	(25,44±4,71)	$(9,77 \pm 0,07) \times 10^{-8}$	991,4
L.-M.	1,00	$9,45 \times 10^{-7}$	0,81
L.-M. (réduction d'échelle)	(21,31±64,58)	$(9,71 \pm 0,06) \times 10^{-8}$	4,46

(b)  $\Delta T(t)/\max[\Delta T(t)]$

TABLE 3.6 – a) Résultats du test de robustesse pour une normalisation optimisée. b) Résultats du test de robustesse pour une normalisation usuelle, c'est à dire par rapport au maximum d'amplitude.

Plusieurs observations peuvent être tirées de ces simulations. La première étant que l'optimisation de la normalisation améliore la qualité des résultats peu importe l'algorithme d'optimisation utilisé. En effet, les résultats reportés dans le Tableau 3.6 sont tous plus proches du paramètre « réel » lorsque la normalisation a été faite de manière optimale. En s'intéressant aux Fig. 3.30, Fig. 3.31 et Fig. 3.32, nous pouvons remarquer que l'incertitude liée à l'identification est plus faible : en effet la répartition des échantillons est beaucoup plus resserrée et l'écart type est donc plus faible. Ces indicateurs de qualité sont intéressants en tant qu'utilisateur et permettent de servir de garde-fou quant à la bonne pratique des méthodes inverses. Ces indicateurs sont tout de même accessibles aux méthodes des moindres carrés linéaires ou aux méthodes géométriques mais elles nécessitent un mise en place plus chronophage.

La seconde observation est l'incapacité de l'algorithme de Levenberg-Marquardt à retrouver la conductivité thermique du TiN. Ceci peut s'expliquer par la différence d'amplitude non négligeable des fonctions de sensibilité liées aux paramètres (c.f. Fig. 3.27). En effet, les méthodes de descente du gradient utilisent la matrice Jacobienne pour faire varier les paramètres entre chaque itération. Or, la matrice Jacobienne est directement liée aux fonctions de sensibilité. Il arrive parfois que celle-ci soit complètement déséquilibrée, et par conséquent, un seul des deux paramètres varie tandis que l'autre reste bloqué au point de départ. De manière pratique et afin de calculer la matrice Jacobienne, MATLAB fait varier les paramètres de  $10^{-8}$  et regarde la perturbation engendrée sur la sortie du modèle. Or, nous comprenons assez vite qu'une perturbation de cette ampleur sur la conductivité thermique ou sur la résistance thermique de contact n'a pas les mêmes conséquences. Afin de remédier à ces soucis de « bad scaling » (ou problème d'échelle en français), il est possible d'adimensionner le problème et ainsi retirer les problèmes d'échelle. En effet, si nous faisons un changement de variable tel que  $\lambda_{TiN} = -\ln(X)$  et que nous identifions  $X$  par méthode inverse, alors les résultats s'améliorent (c.f. Tableau 3.6). Effectuer un changement de variable de cette sorte permet d'augmenter artificiellement la sensibilité du

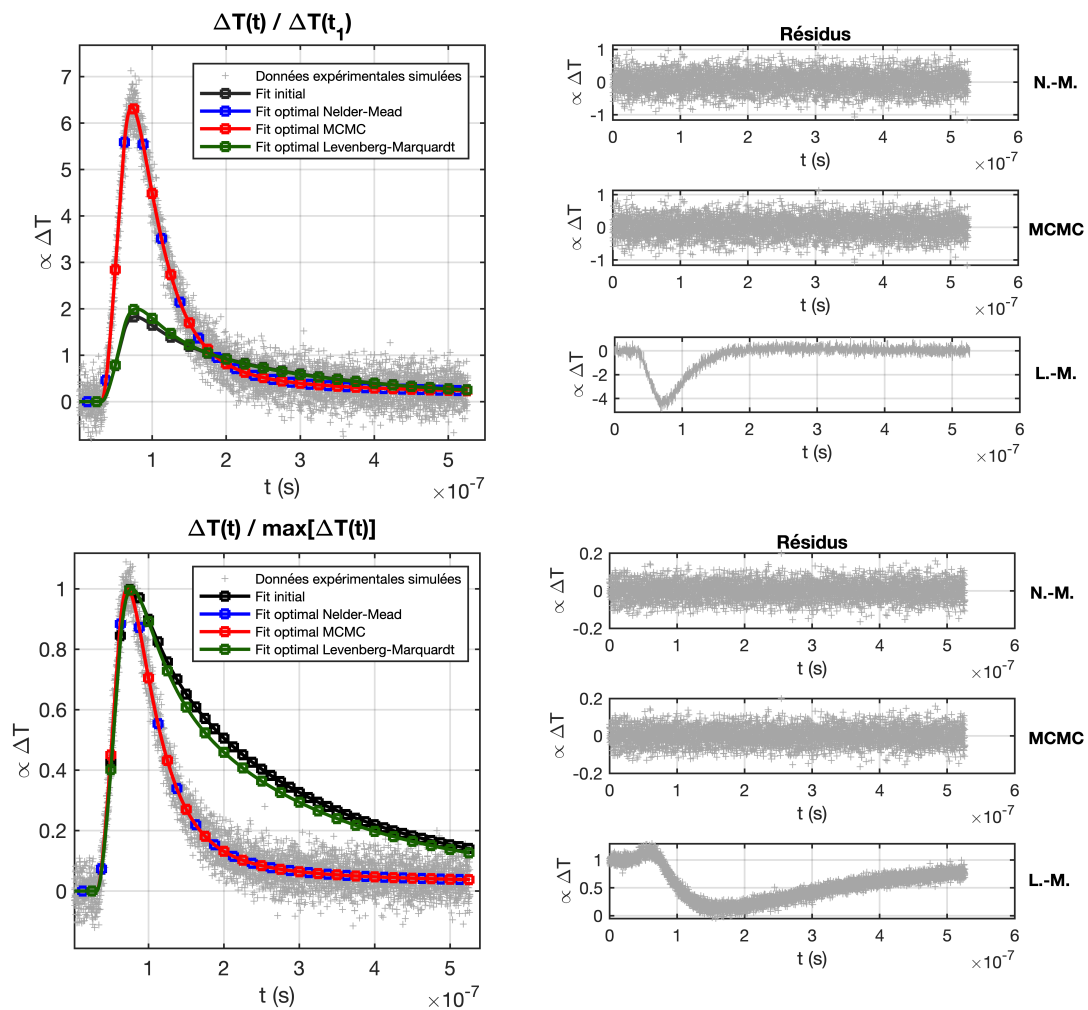


FIGURE 3.29 – Fit optimaux et résidus associés pour les différents algorithmes de minimisation obtenus à la suite de la normalisation du thermogramme par  $\Delta T(t_1)$  et par rapport au maximum d’amplitude.

modèle à notre paramètre mais biaise légèrement l’identification comme illustré sur la Fig. 3.33. De la même manière qu’ajouter des incertitudes sur les paramètres connus dans l’algorithme de Levenberg-Marquardt, cet adimensionnement est un travail supplémentaire à réaliser lors des cas défavorables. C’est pourquoi la méthode MCMC, en tant qu’utilisateur et dans un souci de simplicité, est plus avantageux par rapport aux méthodes de descente du gradient. Cependant, la lourde contrepartie est un temps de calcul nettement supérieur (c.f.  $t_{simu}$  dans le Tableau 3.6).

### Conductivités thermiques du problème erronées de 10%

Cette fois ci, afin de mettre en avant l’intérêt premier des méthodes MCMC (qui est la simplicité à fournir des informations a priori et des incertitudes au modèle), le test de robustesse a été réalisé dans le cas où la conductivité thermique du Pt et du Si sont mal définies à 10% près. Les paramètres utilisés pour les distributions de probabilité  $\pi(\Omega_i)$  de la méthode MCMC sont reportés dans le Tableau 3.7 et la normalisation a été optimisée par rapport à  $t_1$ . Les paramètres  $A$  et  $B$  sont respectivement les bornes inférieures et supérieures que peuvent prendre le paramètre,  $\mu$  est sa moyenne et  $\sigma$  sont écart type. Aucune information a priori n’a été donnée pour les paramètres recherchés. Des informations « faibles » ne guidant pas trop l’identification auraient pu être tout de même données, comme par exemple une borne  $A = 0$ . Il est important de préciser ici que donner trop

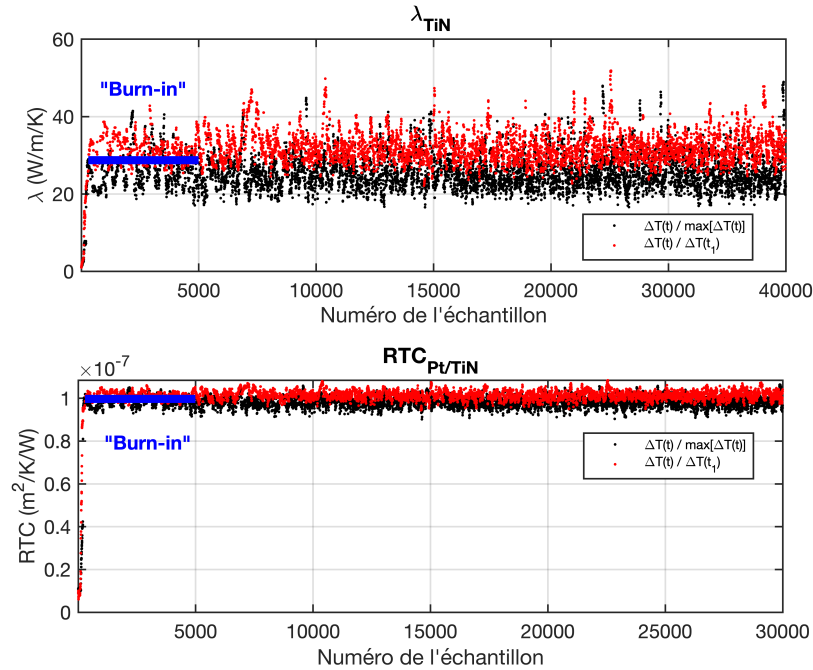


FIGURE 3.30 – Chaines de Markov associées aux différents paramètres identifiés pour deux méthodes de normalisation différentes.

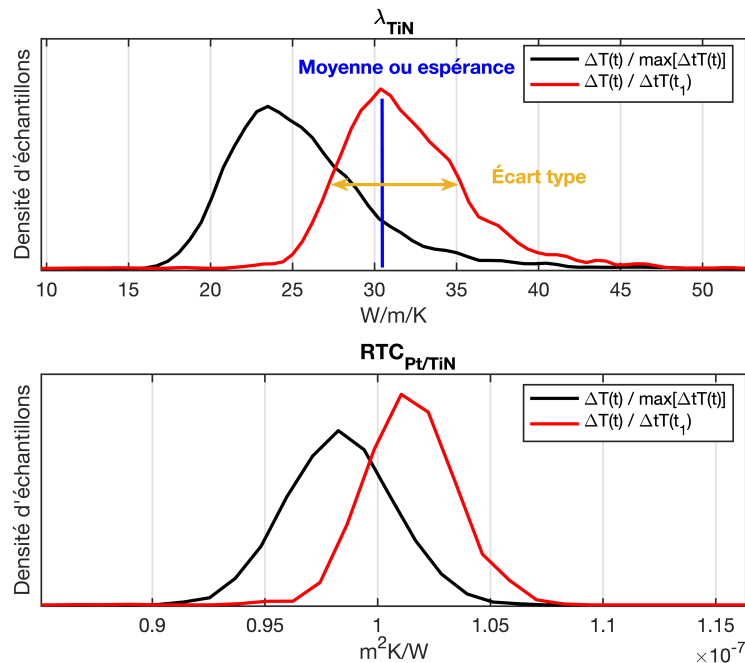


FIGURE 3.31 – Répartition des échantillons sous forme de densités, calculées à partir d'un noyau Gaussien et pour les différents paramètres identifiés et pour deux méthodes de normalisation différentes.

d'informations biaise évidemment l'identification, il faut donc faire attention à ne pas tomber dans le « biais de confirmation ». Les résultats des trois algorithmes de minimisation sont reportés dans le Tableau 3.8, les fit optimaux ainsi que les résidus sont tracés sur la Fig. 3.34.

Il est possible de noter que, sans surprise, l'identification est de moins bonne qualité étant donné que certaines



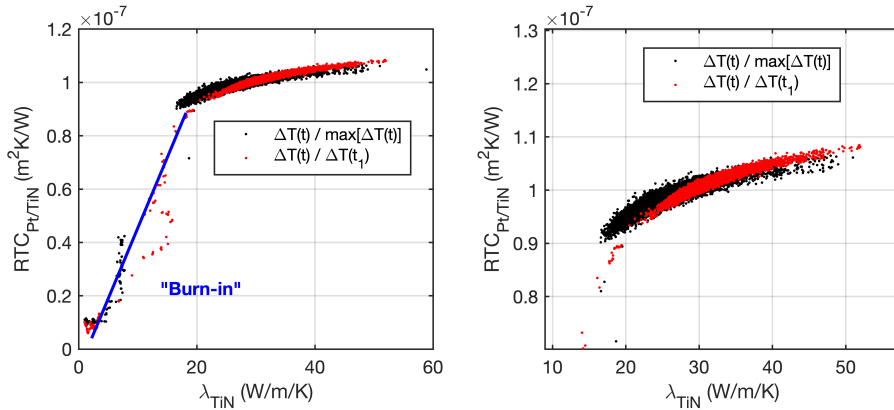


FIGURE 3.32 – Nuage de points lié aux paramètres identifiés pour deux méthodes de normalisation différentes.

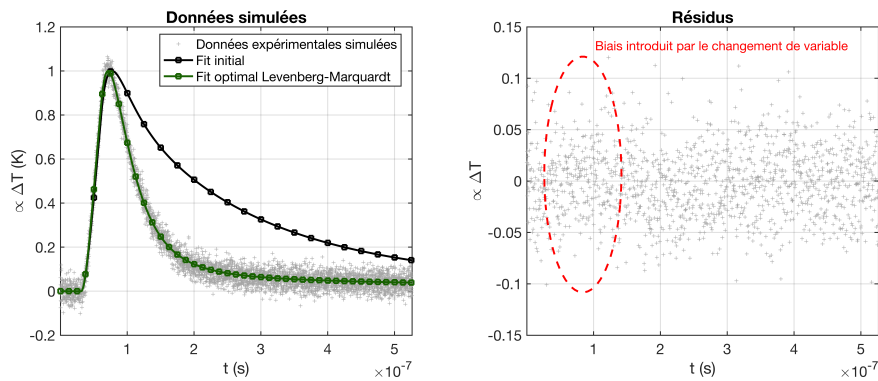


FIGURE 3.33 – Fit optimal et résidus associés pour une identification des paramètres avec la méthode de Levenberg-Marquardt après changement de variable.

constantes du problème sont erronées de 10%. Cependant, malgré une mauvaise définition de deux conductivités thermiques, comme la méthode MCMC est capable de prendre en compte facilement des incertitudes sur les paramètres connus, l'influence de la mauvaise définition des paramètres a pu être réduite. Toutefois, une erreur d'identification subsiste quand même. Cette erreur peut s'expliquer par une faible sensibilité à la conductivité thermique du Pt (la répartition des échantillons est similaire à l'information a priori et la chaîne de Markov occupe tout le domaine autorisé) et par conséquent peut s'expliquer par une mauvaise identification de  $\lambda_{Pt}$ . Cette mauvaise identification a pour conséquence un moins bon résultat final. Malgré un cas défavorable comme celui-ci, la méthode MCMC donne un meilleur résultat que celui de la méthode du Simplex de Nelder-Mead où l'incorporation d'incertitudes sur les paramètres supposés connus est impossible. Un moyen de réduire ce problème aurait été de réduire l'écart type des distribution de probabilité a priori pour les paramètres connus ou bien d'ajouter des informations a priori sur les paramètres inconnus recherchés.

Il a été montré que la méthode MCMC est une méthode chronophage mais robuste, permettant d'incorporer

	A	B	$\mu$	$\sigma$
$\pi(\lambda_{TiN})$	$-\infty$	$+\infty$	0	$+\infty$
$\pi(\lambda_{Pt})$	60	85	$1,1\lambda_{Pt}$	$0,1\lambda_{Pt}$
$\pi(\lambda_{Si})$	120	150	$1,1\lambda_{Si}$	$0,1\lambda_{Si}$
$\pi(R_{Pt/TiN})$	$-\infty$	$+\infty$	0	$+\infty$

TABLE 3.7 – Paramètres utilisés pour les distributions de probabilité de la méthode MCMC .

	$\lambda_{TiN}$ (W/m/K)	$RTC_{Pt/TiN}$ ( $m^2K/W$ )	$t_{simu}$ (s)
Réel	29	$1 \times 10^{-7}$	-
Départ	1	$1 \times 10^{-8}$	-
N.-M.	20,58	$9,45 \times 10^{-8}$	3,04
MCMC	(31,19±16,77)	$(9,80 \pm 0,35) \times 10^{-8}$	738
L.-M. (réduction d'échelle)	20,38	$9,42 \times 10^{-8}$	0,45

TABLE 3.8 – Résultats du test de robustesse dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur.

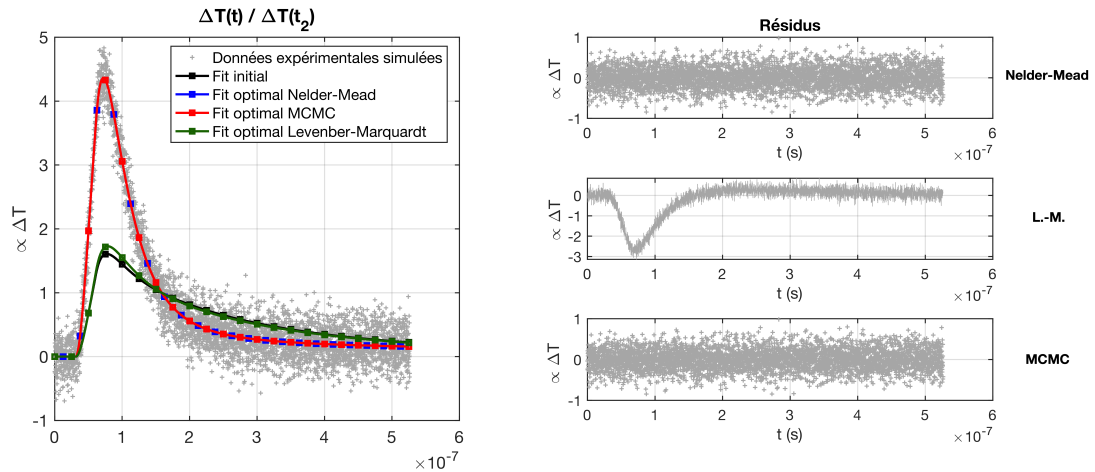


FIGURE 3.34 – Fit optimaux et résidus associés pour les différents algorithmes de minimisation dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur.

des incertitudes et informations a priori de manière aisée. Elle permet de mettre à disposition des outils de contrôle de la qualité de notre identification faciles à prendre en main et rapides à calculer, là où d'autres méthodes le permettent mais avec beaucoup moins d'aisance.

### 3.6 Calculs théoriques pour l'estimation de paramètres thermiques

Comme l'illustre la section précédente, il est parfois intéressant d'avoir des informations (généralement imprécises mais souvent utiles) sur certains paramètres physiques avant même d'entamer une procédure expérimentale. Dans certains cas, les modèles théoriques vont nous donner une valeur pour un paramètre dans un cas parfait dont on peut se servir comme d'une valeur initiale dans un processus itératif, ou bien borne minimale ou maximale. Dans le cas des méthodes MCMC, par exemple, s'en servir comme d'informations « a priori ». Il est également possible pour les algorithmes d'optimisation non Bayésiens, de se servir de ces informations comme points de départ des algorithmes, permettant ainsi de gagner du temps de calcul tout en évitant des minima locaux éventuellement. Nous allons voir dans cette section trois modèles théoriques permettant d'obtenir des informations « a priori » sur la conductivité thermique de certains matériaux amorphes et cristallins, ainsi que sur des résistances thermiques d'interface  $RTC$ .

#### 3.6.1 Diffuse Mismatch Model (DMM)

Le modèle « Diffuse Mismatch Model » (DMM) est utilisé pour calculer la résistance thermique d'interface pour un contact parfait entre deux couches sans rugosité. Ce modèle est adapté à la diffusion des phonons de part et d'autre de l'interface lorsque la température est suffisamment élevée. Considérant un équilibre thermique et que la diffusion des phonons à travers l'interface n'est pas dépendante de l'angle d'incidence, il est alors possible

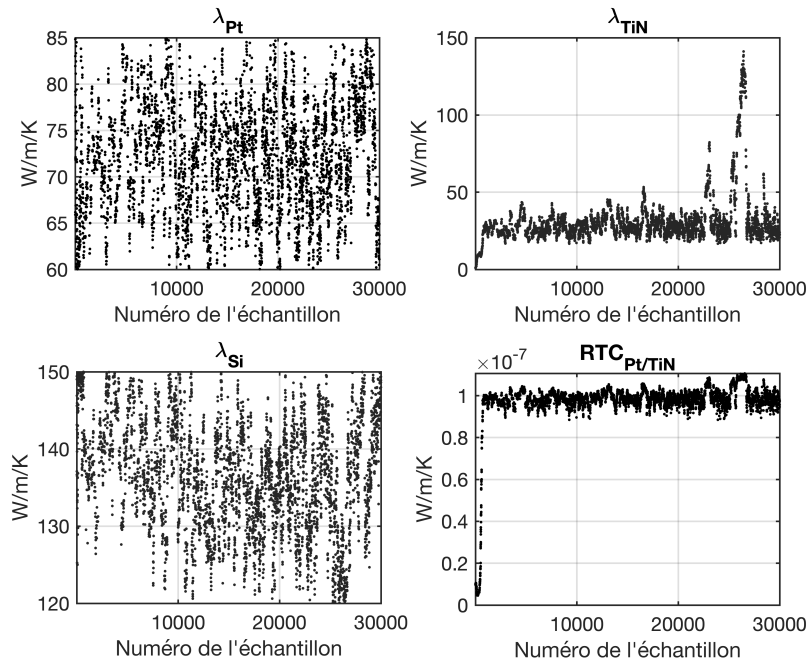


FIGURE 3.35 – Chaines de Markov dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur.

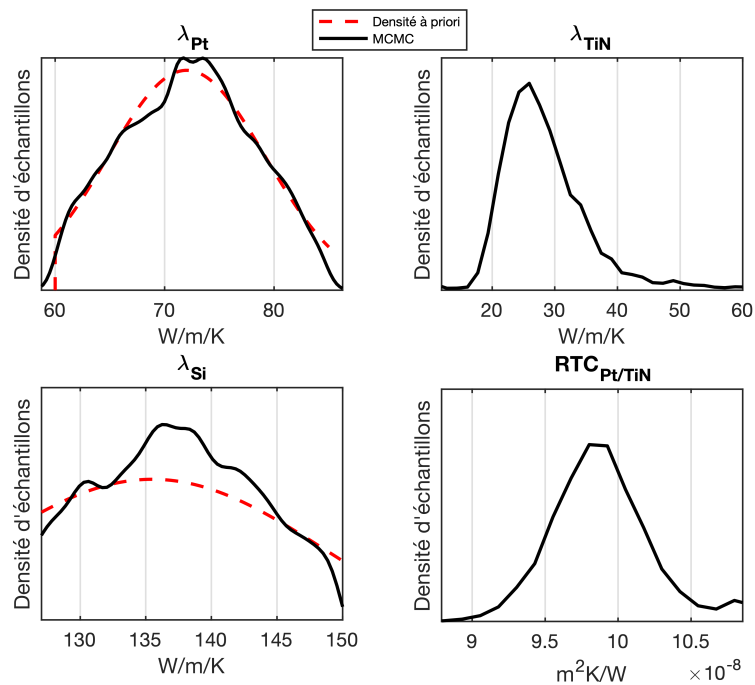


FIGURE 3.36 – Répartition des échantillons sous forme de densités, calculées à partir d'un noyau Gaussien, dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur.

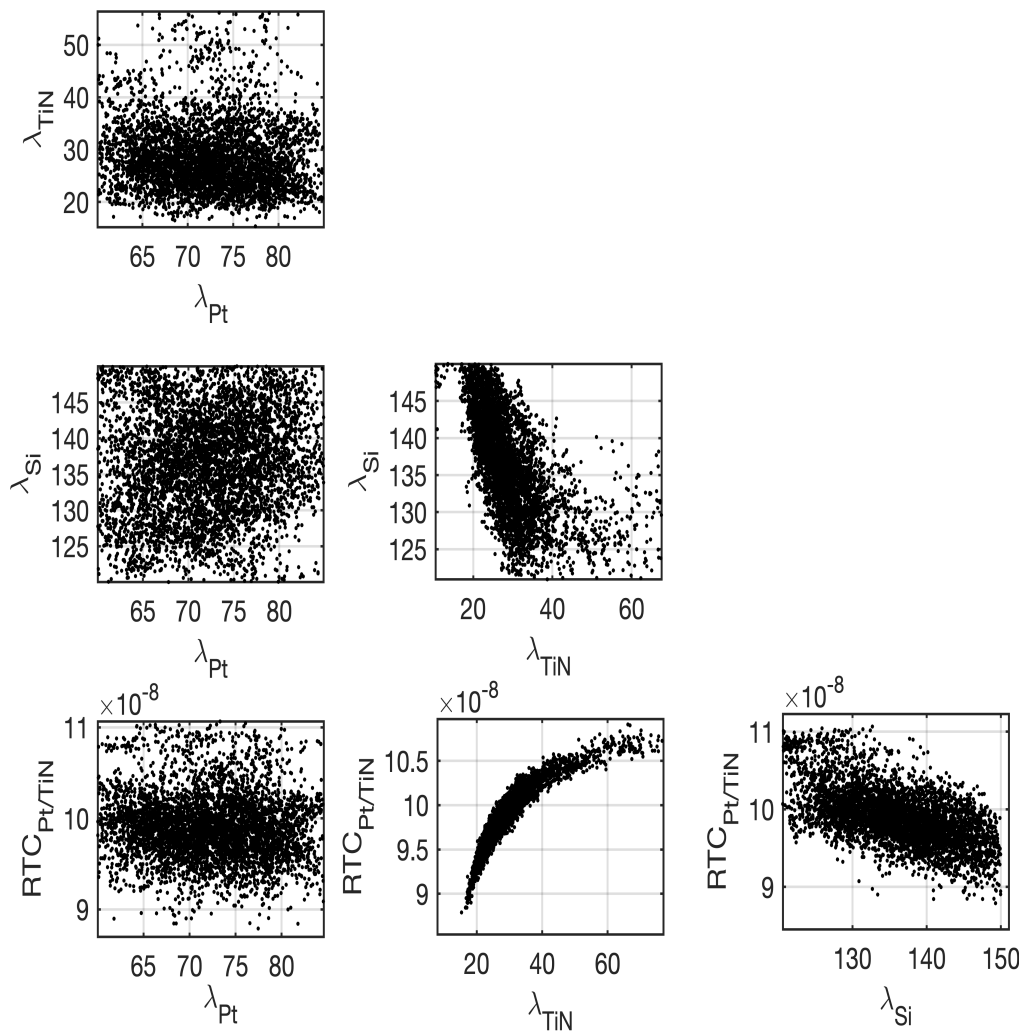


FIGURE 3.37 – Nuage de points dans le cas où les conductivités thermiques ont 10% d'erreur.

d'exprimer la résistance thermique d'interface entre les couches 1 et 2 telle que [109] :

$$RTC_{1/2} = \left( \frac{1}{4} \sum_k v_{k,1} \alpha_{1/2} \int_0^{\omega_m} \hbar \omega \frac{dn(\omega, T_1)}{dT} D_{1,k}(\omega) d\omega \right)^{-1} \quad (3.95)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck et  $v_k$  (avec  $k = (L, T, T)$ ) est la vitesse des phonons dans les différentes directions,  $L$  est la direction longitudinale tandis que  $T$  sont les deux directions transverses. La distribution de Bose-Einstein  $n(\omega, T)$  s'écrit telle que :

$$n(\omega, T_1) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T_1) - 1} \quad (3.96)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le coefficient de transmission  $\alpha_{1/2}$  quant à lui s'exprime tel que :

$$\alpha_{1/2} = \frac{v_{L,2}^{-2} + 2v_{T,2}^{-2}}{v_{L,1}^{-2} + 2v_{T,1}^{-2} + v_{L,2}^{-2} + 2v_{T,2}^{-2}} \quad (3.97)$$

En considérant l'hypothèse de Debye valide, c'est-à-dire que les vibrations du réseau atomique peuvent être assimilées à des phonons dans une boîte, la densité des états  $D_{1,k}(\omega)$  s'exprime telle que :

$$D_{1,k}(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_{1,k}^3} \quad (3.98)$$

Après changement de variable  $x = \hbar\omega/k_B T$  et en exprimant la température de Debye  $\Theta_D = \hbar\omega_m/k_B$ , il vient :

$$RTC_{1/2} = \left( \sum_k \frac{k_B^4 T^3}{8\pi^2 \hbar^3 v_{k,1}^2} \alpha_{1/2} \int_0^{\Theta_{D,1}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right)^{-1} \quad (3.99)$$

Comme dit précédemment, la valeur calculée considère une interface parfaite entre les deux milieux. Cela signifie qu'une mauvaise adhésion chimique, un délaminage ou bien des rugosités ne sont pas prise en compte par le modèle. Ainsi, la valeur trouvée est généralement la valeur minimale de la résistance thermique d'interface réelle.

### 3.6.2 Modèle de Cahill-Pohl

La conductivité thermique peut être calculée à partir des équations de transport de Boltzmann (BTE) [135] en considérant également l'hypothèse de Debye valide. En considérant la vitesse des phonons  $v_j$  pour les branches  $j = (L, T, T)$  et la température de Debye  $\Theta_{D,j} = v_j(\hbar/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$ , la conductivité thermique est alors exprimée telle que :

$$k = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \int_0^{\Theta_{D,j}/T} C_{v_j}(x) v_j^2 \tau(\omega) dx \quad (3.100)$$

Comme proposé par Cahill et Pohl, le temps de relaxation des phonons  $\tau$  dans les cristaux désordonnés ou les matériaux amorphes est la moitié de la période des vibrations du réseau, c'est à dire  $\tau(\omega) = \pi/\omega$ . Ceci mène à l'expression de la conductivité thermique minimale :

$$k_{min} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \int_0^{\Theta_{D,j}/T} C_{v_j} v_j^2 \frac{\pi}{\omega} dx \quad (3.101)$$

Avec la chaleur spécifique pour chaque branche, selon la relation de Debye :

$$C_{v_j}(x) = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_j^3} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.102)$$

où le changement de variable  $x = \hbar\omega/k_B T$  a déjà été effectué. Ainsi en remplaçant la relation 3.102 dans la relation 3.101, il vient :

$$k_{min} = \frac{k_B^3 T^2}{6\pi \hbar^2} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{v_j} \int_0^{\Theta_{D,i}/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.103)$$

En introduisant la température de Debye dans la relation 3.103, on obtient :

$$k_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B \mathcal{N}^{2/3} \sum_{j=1}^3 v_j \left(\frac{T}{\Theta_{D,j}}\right)^2 \int_0^{\Theta_{D,j}/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.104)$$

où  $\mathcal{N}$  est la quantité de matière en mol. Il a été possible, à l'aide d'un logiciel de calcul formel (Wolfram Alpha), de simplifier la relation (3.104) lorsque T tend vers l'infini. Celle ci peut se formaliser de manière simplifiée telle que :

$$k_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B \mathcal{N}^{2/3} \sum_{j=1}^3 v_j * 0.5 \quad (3.105)$$

$$k_{min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B \mathcal{N}^{2/3} (v_L + 2v_T) \quad (3.106)$$

Comme illustré sur la Fig. 3.38 (basé sur le calcul de la conductivité minimale d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe), la relation (3.106) est une bonne approximation à partir de  $T = 2\Theta_D$ .

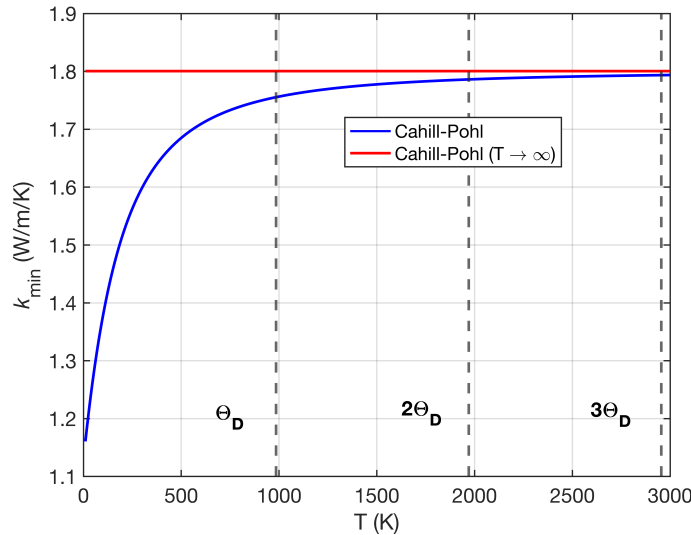


FIGURE 3.38 – Comparaison du modèle de Cahill-Pohl avec son comportement asymptotique lorsque T tend vers l'infini pour du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe.

### 3.6.3 Modèle de Slack

Le modèle de Slack [117, 116] est un modèle permettant de calculer la conductivité thermique liée au réseau cristallin dans le cadre d'un réseau cristallin parfait et sans défaut. Il est important de rappeler que

la conductivité thermique d'un matériau métallique ou semi-conducteur est la combinaison de sa conductivité électronique et de la conductivité liée au transport de phonons. Ainsi :

$$k_{tot} = k_{crist} + k_{elec} \quad (3.107)$$

La conductivité thermique liée au transport d'électrons peut se calculer à l'aide de la loi de Wiedmann-Franz:

$$k_{elec} = \frac{L_0 T}{\rho_{elec}} \quad (3.108)$$

où  $L_0$  est le nombre de Lorentz,  $\rho_{elec}$  est la résistivité électrique et  $T$  la température. La conductivité thermique du réseau cristallin est la somme de la contribution des modes optiques (op) et des modes acoustiques (ac), ainsi :

$$k_{crist} = k_{crist,op} + k_{crist,ac} \quad (3.109)$$

Slack propose une méthode de calcul de la conductivité thermique liée aux modes acoustiques s'exprimant telle que :

$$\kappa_{crist,ac} = A_1 \frac{\bar{M} \Theta_a^\epsilon \delta n^{1/3}}{T \gamma^\eta}, \text{ avec } \epsilon = 3, \eta = 2 \quad (3.110)$$

où  $A_1$  est un paramètre dépendant de  $\gamma$  (paramètre de Gruneisen),  $M$  est la masse molaire moyenne des  $n$  atomes inclus dans une maille élémentaire,  $\Theta_a$  est la température de Debye pour les modes acoustiques et  $\delta = (a_0^3/4)$  (avec  $a_0$  la longueur caractéristique de la maille élémentaire). Le paramètre de Gruneisen  $\gamma$  se calcule tel que :

$$\gamma = \frac{3 B_V \alpha_V}{C_v} \quad (3.111)$$

où  $B_V$  est le module d'élasticité isostatique,  $\alpha_V$  est le coefficient de dilatation thermique linéaire et  $C_v$  est la chaleur spécifique volumique. Quant au calcul de la conductivité thermique liée aux modes optiques, une solution fiable est de prendre la conductivité thermique  $k_{min}$  établie en relation 3.103. Ce qui donne au final pour la conductivité thermique du réseau cristallin :

$$k_{crist} = A_1 \frac{\bar{M} \Theta_a^\epsilon \delta n^{1/3}}{T \gamma^\eta} + \frac{k_B^3 T^2}{6\pi \hbar^2} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{v_j} \int_0^{\Theta_{D,i}/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \text{ avec } \epsilon = 3, \eta = 2 \quad (3.112)$$

### 3.6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la modélisation du transfert par conduction dans des échantillons multicouches a été abordée. Le modèle a été établi à l'aide des transformées intégrales couplées au formalisme des quadripôles. Diverses hypothèses simplificatrices ont également été évoquées. Nous avons vu qu'en fonction des gammes de fréquences utilisées (et donc de la profondeur caractéristique de diffusion) et compte tenu des géométries des milieux modélisés, le phénomène de diffusion peut souvent être modélisé comme un transfert 1D dans un milieu isotrope.

Le principe général des méthodes inverses pour la détermination de propriétés thermophysiques a également été abordé et divers algorithmes d'optimisation ont été détaillés. Un algorithme d'optimisation purement géométrique (Nelder-Mead) a été illustré, un algorithme basé sur des principes probabilistes (MCMC - MH) a été aussi détaillé, et finalement, une méthode basée sur la descente du gradient (Levenberg-Marquardt) a également été présentée. Les méthodes ont ensuite été éprouvées à l'aide d'un test de robustesse permettant de mettre en lumière les différences entre celles-ci. Il a également été montré l'importance d'optimiser la normalisation

du signal expérimental lorsque celle-ci est nécessaire. Dernièrement, ce test de robustesse a permis de montrer la faisabilité de notre démarche expérimentale. La méthode MCMC s'est avérée particulièrement efficace pour prendre en compte des calculs théoriques et des incertitudes sur des paramètres connus lors de la méthode inverse.

Pour finir, des calculs théoriques permettant d'estimer la conductivité thermique et les résistances thermiques de contact ont été formalisés. Ces derniers permettent de construire des connaissances a priori pour la méthode MCMC.



## Nomenclature

$C_p$	Capacité thermique massique [ $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ]	$\alpha$	Diffusivité thermique [ $m^2.s^{-1}$ ]
$E$	Effusivité thermique [ $J.K^{-1}.m^{-2}.s^{1/2}$ ]	$\beta$	Fonction propres
$f$	Fréquence [Hz]	$\gamma$	Paramètre d'amortissement de Levenberg-Marquardt
$f_c$	Fréquence de coupure [Hz]	$\epsilon$	Résidus
$Fo$	Nombre de Fourier	$\theta$	Transformée de Laplace de la température [ $^{\circ}C.s$ ]
$h$	Coefficient d'échange convectif [ $W.m^{-2}.K^{-1}$ ]	$\Theta_D$	Température de Debye [K]
$\hbar$	Constante de Planck [J.s]	$\lambda$	Conductivité thermique [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ]
$\mathcal{H}$	Transformée de Hankel	$\pi$	Densités de probabilité a priori et de vraisemblance
$I$	Intégrale de normalisation	$\rho$	Masse volumique [ $kg.m^{-3}$ ]
$j$	Variable complexe	$\sigma_{esti}$	Erreurs de l'algorithme de Levenberg-Marquardt
$k$	Variable de Hankel [ $m^{-1}$ ]	$\tau$	Temps de relaxation des phonons [s]
$k_B$	Constante de Boltzmann [ $J.K^{-1}$ ]	$\tau_i$	Délai de l'élément $i$ [s]
$L_c$	Longueur caractéristique [m]	$\varphi$	Densité de puissance de la source [ $W.m^{-2}$ ]
$\mathcal{L}$	Transformée de Laplace	$\omega$	Pulsation [ $rad.s^{-1}$ ]
$M$	Matrice quadripolaire	$\Omega$	Paramètres du modèle
$\mathcal{N}$	Quantité de matière [mol]		
$N$	Nombre de modes considérés		
$p$	Variable de Laplace [ $s^{-1}$ ]		
$P$	Variable aléatoire		
$q$	Densité de probabilité de « proposition »		
$r_i$	Rayon de $i$ [m]		
$Ra$	Nombre de Rayleigh		
$RTC_{i/j}$	Résistance thermique de contact entre $i$ et $j$ [ $m^2.K.W^{-1}$ ]		
$S_i$	Surface de $i$ [ $m^2$ ]		
$t_n$	Temps de normalisation [s]		
$t_M$	Temps pour lequel l'amplitude de l'émission propre est maximale [s]		
$t_{opt}$	Temps de normalisation optimal [s]		
$U(0,1)$	Distribution uniforme entre 0 et 1		
$X$	Variable uniformément distribuée entre 0 et 1		

## Abréviations

AM	Adaptative Metropolis
BTE	Boltzmann Transport Equation
DMM	Diffuse Mismatch Model
DR	Delayed-Rejection
DRAM	Delayed-Rejection Adaptative Metropolis
IR	Infrarouge
MCMC	Monte Carlo Chaînes de Markov
PPTR	Radiométrie photothermique pulsée périodique
RTC	Résistance thermique de contact

## Chapitre 4

# Résultats expérimentaux : mesures de propriétés thermiques de matériaux multicouches à changement de phase

La caractérisation thermique de 3 groupes d'échantillons a été réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse. L'objectif principal était la caractérisation thermique des changements de phase de super-réseaux de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé avec du Ge (autrement appelé Ge-richGST ou GeGST). Plus précisément, il était question d'observer la dynamique de changement de phase et déterminer si ces nouveaux assemblages constituent une évolution technologique intéressante dans un contexte d'économie d'énergie des PRAM (comme expliqué Chapitre 1). Comme abordé dans le Chapitre 2, les échantillons doivent être recouverts d'un transducteur optique-à-thermique et sont généralement déposés sur un substrat. Ces couches qui ont été rajoutées pour un bon fonctionnement expérimental sont sources d'inconnues. En effet, la détermination de paramètres thermophysiques, dans le cadre de ce travail, se fait par une méthode inverse nécessitant la valeur de tous les paramètres liés à ces nouvelles couches. Or, durant la caractérisation thermique de ces échantillons, nous nous sommes rendus compte que les modèles théoriques permettant de déterminer les valeurs des résistances thermiques de contact  $RTC$  donnaient probablement des valeurs éloignées de la réalité. Ainsi, afin d'obtenir des valeurs expérimentales et avoir des paramètres valides, de nouveaux échantillons ont été fabriqués pour pouvoir les caractériser. C'est le cas d'échantillons comportant un super-réseau de GeGST et de TiN, nous permettant d'obtenir des informations sur  $RTC_{\text{GeGST}/\text{TiN}}$  et d'un échantillon composé d'un dépôt en SiN permettant de déterminer  $\lambda_{\text{SiN}}$ ,  $RTC_{\text{Pt}/\text{TiN}}$  et  $RTC_{\text{TiN}/\text{SiN}}$ . Il est important de souligner que la résistance thermique de contact entre le TiN et le GeGST est très importante car, comme expliqué au Chapitre 1, celle-ci représente le contact entre l'élément chauffant par effet Joule (TiN) et le PCM (GST-GGST).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux à la suite de la caractérisation thermique de tous ces échantillons. En premier lieu, la composition détaillée de chaque échantillon sera abordée ainsi que sa méthode de fabrication. Une liste exhaustive de toutes les déclinaisons de chaque échantillon est également reportée. Le but de chacun des échantillons, dans un contexte de caractérisation thermique pour les PCRAM, sera également rappelé. Pour finir, la modélisation mathématique des résistances thermiques totales, dans le cas où les échantillons ont été étudiés par MPTR, est également formalisée. Dans un second temps, les résultats expérimentaux de la caractérisation thermique de chacun des échantillons seront abordés pour chaque échantillon successivement encore une fois. Dans le cas des films caractérisés par MPTR, les valeurs expérimentales des résistances thermiques totales, des conductivités thermiques équivalentes et des résistances thermiques d'interface identifiées seront présentées et commentées. Une analyse structurale des échantillons par spectroscopie Raman

in-situ, ToF-SIMS et clichés MEB ont permis d'expliquer certains comportements observés thermiquement ainsi que de donner des informations supplémentaires sur l'évolution de la matière à l'échelle atomique. Il a également été mis en avant que les épaisseurs constituant les super-réseaux, ainsi que la rampe de température elle-même, ont un fort impact sur la température de cristallisation. Dans le cas des échantillons caractérisés par PPTR, une analyse de sensibilité aux paramètres recherchés est présentée. Une analyse du temps de normalisation optimal (comme présenté dans la sous-section 3.5.2) est également détaillée. Les valeurs expérimentales identifiées par la méthode PPTR sont également reportées et commentées.

## 4.1 Description des matériaux

### 4.1.1 Méthode de déposition

Les super-réseaux en GeGST/GST ont été fabriqués (au sein du CEA LETI) par pulvérisation magnétique en utilisant un mélange d'argon et d'azote comme gaz de pulvérisation. La composition du GeGST a été obtenue en co-pulvérisant du Ge et du GST. Le GeGST est composé de 45% (fraction nominale) de Ge en plus que le GST [46]. Ces super-réseaux ont été déposés sur un substrat de Si de 750 microns d'épaisseur et 200 mm de diamètre et recouverts de 300 nm de SiN servant de couche de passivation. Le gaz de pulvérisation (Ar et N) a été utilisé afin d'assurer un dopage nominal à 7% de N au GeGST. Ce dopage en azote sert à obtenir une structure cristalline plus fine et également d'augmenter la température de cristallisation [136]. Le GeGST et le GST sont déposés en phase amorphe. Les échantillons ont également tous été recouverts d'une couche de 100 nm de platine ayant le rôle de transducteur optique-à-thermique et une couche de 10 nm de TiN en dessous du platine ayant pour but d'améliorer l'adhésion du platine.

Les super-réseaux de GeGST/TiN ont été fabriqués de manière similaire, le GeGST est en effet déposé de manière identique à celui contenu dans les échantillons de GeGST/GST. Les super-réseaux de GeGST/TiN ont également des couches environnantes équivalentes : le même transducteur (Pt), la même couche d'accroche (TiN), la même couche de passivation (SiN) et le même substrat (Si).

L'échantillon ayant comme dépôt le SiN est en réalité un échantillon ne contenant que les couches environnantes précédemment décrites.

### 4.1.2 Dépôts multicouches de Ge-rich GST/GST

Les échantillons composés de super-réseaux GeGST/GST ont été déclinés en plusieurs lots (c.f. Tableau 4.1) :

- Un lot 1 où les épaisseurs des couches constituant une cellule unitaire de GeGST/GST sont de 10 nm d'épaisseur et répétées 5, 10, 15 et 20 fois. Ces échantillons ont été réalisés dans le but d'observer les changements de phase d'amorphe à cristallin et déterminer la conductivité équivalente du super-réseau. Leur vue schématique est représentée sur la Fig. 4.1.
- Un lot 2 où l'épaisseur totale du super-réseau est toujours de 100 nm mais où l'épaisseur des couches d'une cellule unitaire varient. Ces échantillons ont été réalisés dans le but d'étudier l'influence du nombre de couche sur la résistance thermique totale et ainsi déterminer  $RTC_{GeGST/GST}$ . Leur vue schématique est représentée en Fig. 4.1.

La résistance thermique totale  $RTH$  de l'échantillon entier (en négligeant la contribution du platine) se formalise telle que :

$$RTH = N \left( \frac{e_{GeGST}}{k_{GeGST}} + \frac{e_{GST}}{k_{GST}} \right) + (2N - 1)RTC_{GeGST/GST} + \frac{e_{SiN}}{k_{SiN}} + RCT \quad (4.1)$$

où  $RCT$ , la somme des résistances thermiques de contact  $RTC$  en dehors du super-réseaux, s'exprime telle que :

$$RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/GeGST} + RTC_{GST/SiN} + RTC_{SiN/Si} \quad (4.2)$$

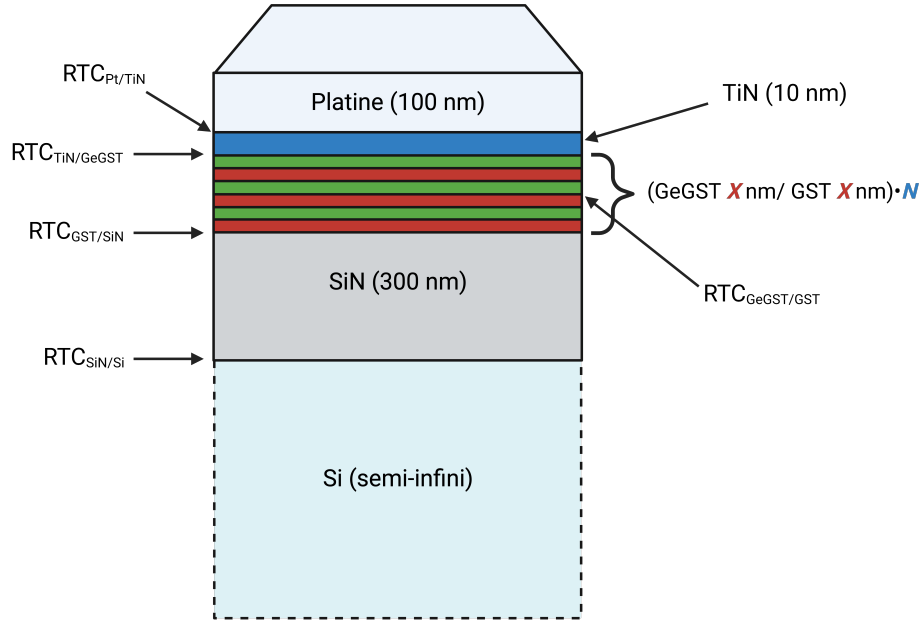


FIGURE 4.1 – Vue schématique de la composition des échantillons contenant des super-réseaux de GeGST/GST. La somme des résistances thermiques d'interface, en dehors du super-réseau, est définie telle que  $RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/GeGST} + RTC_{GST/SiN} + RTC_{SiN/Si}$ . La valeur  $X$  représente l'épaisseur des couches constituant la cellule unitaire et  $N$  représente le nombre de fois où la cellule unitaire est répétée pour former le super-réseau.

Dénomination	Composition du dépôt	Épaisseur totale du dépôt	Numéro de lot
P01	(GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm)x5	100 nm	1
P02	(GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm)x10	200 nm	1
P03	(GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm)x15	300 nm	1
P04	(GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm)x25	400 nm	1
P05	(GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm)x5	100nm	2
P10	(GST + Ge 45% 5nm/GST 5nm)x10	100 nm	2
P17	(GST + Ge 45% 3nm/GST 3nm)x17	102 nm	2
P33	(GST + Ge 45% 1,5nm/GST 1,5nm)x33	99 nm	2

TABLE 4.1 – Composition des différents super-réseaux GeGST/GST.

### 4.1.3 Dépôts multicouches de Ge-rich GST/TiN

Les échantillons contenant des super-réseaux de GST/TiN ont été réalisés en deux épaisseurs, une épaisseur totale de 100 nm et une épaisseur totale de 200 nm comme reporté dans le Tableau 4.2. Leur vue schématique est représentée sur la Fig. 4.2. Comme expliqué précédemment, ces échantillons ont principalement été réalisés dans le but de caractériser la résistance thermique d'interface  $RTC_{GeGST/TiN}$  simulant le contact entre l'élément chauffant et le PCM dans la PRAM. La résistance thermique totale  $RTH$  de l'échantillon entier se formalise telle que :

$$RTH = N \left( \frac{e_{GeGST}}{k_{GeGST}} + \frac{e_{TiN}}{k_{TiN}} \right) + 2N \cdot RTC_{GeGST/TiN} + \frac{e_{SiN}}{k_{SiN}} + RCT \quad (4.3)$$

où  $RCT$ , la somme des résistances thermiques de contact  $RTC$  en dehors du super-réseaux, s'exprime telle que :

$$RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/SiN} + RTC_{SiN/Si} \quad (4.4)$$

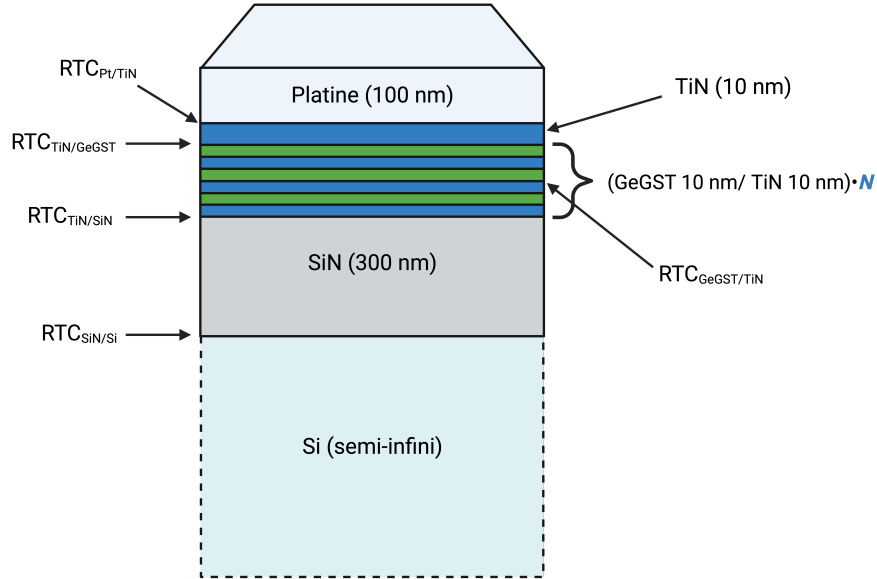


FIGURE 4.2 – Vue schématique de la composition des échantillons contenant des super-réseaux de GeGST/TiN. La somme des résistances thermiques d'interface, en dehors du super-réseau, est définie telle que  $RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/SiN} + RTC_{SiN/Si}$ . La valeur  $N$  représente le nombre de fois où la cellule unitaire est répétée pour former le super-réseau.

Dénomination	Composition du dépôt	Épaisseur totale du dépôt
PT05	(GST+Ge45\% 10nm/TiN 10nm)x5	100 nm
PT10	(GST+Ge45\% 10nm/TiN 10nm)x10	200 nm

TABLE 4.2 – Composition des différents super-réseaux GeGST/TiN.

#### 4.1.4 Dépôts monocouches de SiN

Des échantillons contenant seulement les couches environnantes (i.e. platine, TiN, SiN et Si) ont été réalisés en faisant varier l'épaisseur de SiN de 200 à 500 nm comme représenté schématiquement sur la Fig. 4.3. Les différentes configurations sont reportées dans le Tableau 4.3. Ces échantillons ont été réalisés dans le but d'identifier les résistances thermiques d'interface  $RTC_{Pt/TiN}$ ,  $RTC_{TiN/SiN}$  qui sont présentes dans les échantillons précédemment décrits, ce qui nous permet d'éliminer des inconnues.

## 4.2 Caractérisation des dépôts Ge-rich GST/GST par MPTR (Lot 1)

### 4.2.1 Résistances thermiques totales

Les échantillons constitués des dépôts multicouches de GeGST/GST reportés dans le Tableau 4.1 et illustrés sur la Fig. 4.1 ont été caractérisés par MPTR de 50°C à 400°C pour des fréquences allant de 750 Hz à 5120 Hz.

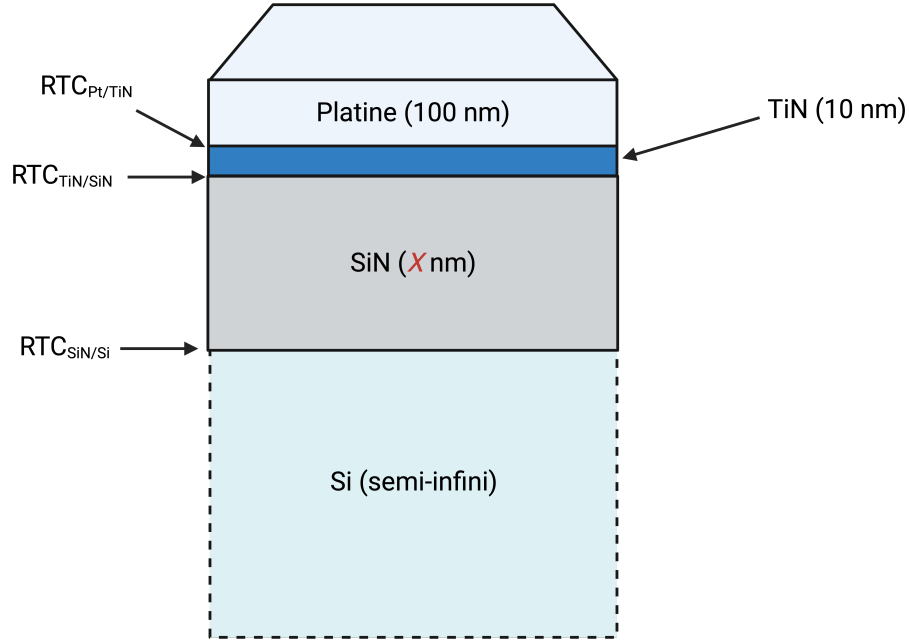


FIGURE 4.3 – Vue schématique de la composition des échantillons composés de dépôts de SiN.

Dénomination	Composition du dépôt	Épaisseur du dépôt
P200	SiN	200 nm
P300	SiN	300 nm
P400	SiN	400 nm
P500	SiN	500 nm

TABLE 4.3 – Épaisseur des différents dépôts de SiN.

La gamme de fréquence a été choisie afin d'assurer un comportement 1D tout en conservant une profondeur de diffusion de la chaleur très grande devant l'épaisseur des super-réseaux et ainsi simplifier le modèle (c.f. sous-section 3.2.5 et section 3.3). Plusieurs secondes (environ 10-15) ont été attendues avant chacune des mesures en température afin de laisser la température des échantillons se stabiliser. La rampe de température est de 60°C/min, un point de mesure en température prend entre 10 et 15 minutes à être réalisé selon les niveaux de bruit. Les résistances thermiques formalisées par la relation (4.1), et retranchées de la contribution du SiN, sont reportées sur la Fig. 4.4. L'identification des résistances thermiques s'est faite par méthode inverse en utilisant le modèle décrit dans le Chapitre 3 ainsi que l'algorithme de Levenberg-Mardquardt décrit dans le même Chapitre. Les fit optimaux sont reportés en Fig. 4.5 (auprès des données expérimentales) pour le dépôt le plus épais (400 nm), les fits optimaux pour les autres épaisseurs sont trouvables dans l'Annexe B.1. Les paramètres du SiN et du Si utilisé pour le calcul de  $RTH$  sont reportés dans le Tableau 4.4.

Nous pouvons remarquer sur la Fig. 4.4 une chute soudaine de la résistance thermique autour de 150°C pour toutes les épaisseurs. Cette chute en résistance thermique est liée à la cristallisation du GST [68] de la phase amorphe à une phase cristalline cubique à faces centrées (fcc). Une deuxième variation soudaine de la résistance

$k_{SiN}(T)$	$4,66e^{-9}T^3 - 5,80e^{-6}T^2 + 2,84e^{-3}T + 1,15$	[137]
$k_{Si}(T)$	$5,23e^{-4}T^2 - 0,451T + 144,3$	Non publié

TABLE 4.4 – Conductivités thermiques du Si et du SiN en fonction de la température utilisées pour l'exploitation des mesures MPTR/PPTR.

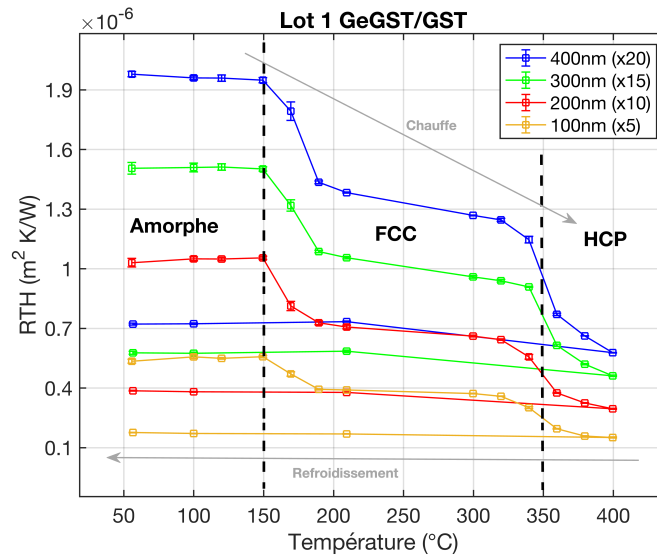


FIGURE 4.4 – Résistance thermique totale  $RTH$  retranchée de la contribution du SiN pour chacune des configurations du lot 1 reportées dans le Tableau 4.1.

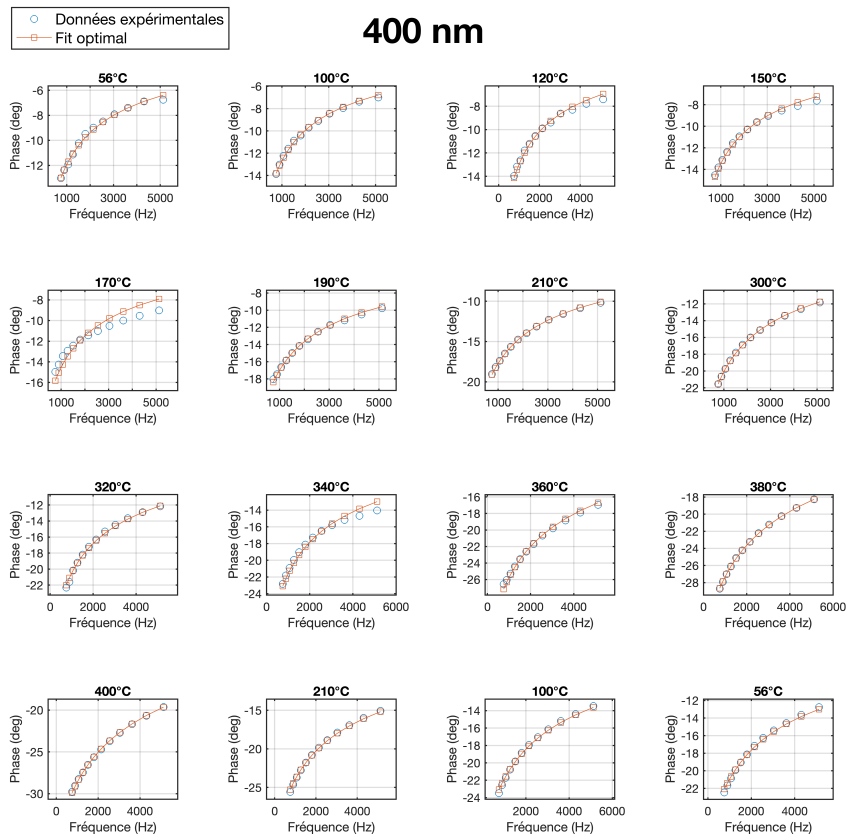


FIGURE 4.5 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 400 nm d'épaisseur.

thermique est observée autour de 350°C, cette fois-ci elle peut s'expliquer par le changement de phase de *fcc* à *hcp* du GeGST et d'un début de changement de phase de *fcc* à *hcp* du GST. Des mesures de résistances électriques  $\rho$  ont également été réalisées afin de mettre en évidence ces changements de phase. Sur la Fig. 4.6, le premier changement de phase apparaît un peu après 150°C et le deuxième changement de phase se produit un peu après 350°C. Ce léger décalage en température peut être expliqué par la différence de rampe de température entre les deux mesures : 10°C/min pour la caractérisation électrique contre 60°C/min pour la caractérisation thermique. L'influence de la rampe de température sur les températures de cristallisation est discutée plus en détail en sous-section 4.3.

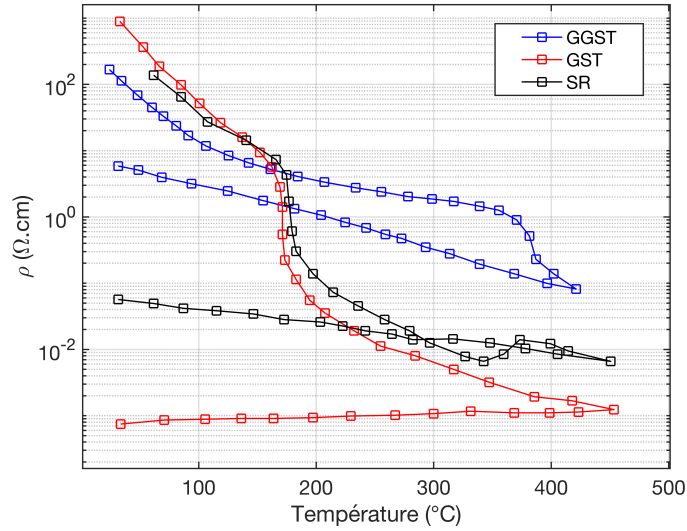


FIGURE 4.6 – Résistance électrique du GST, du GeGST et du super-réseau de GeGST/GST. La mesure de la résistance électrique  $\rho$  a été réalisée pour une rampe de température de 10°C/min.

#### 4.2.2 Conductivité thermique équivalente et somme des résistances thermiques d'interface

Une fois la résistance thermique  $RTH$  des couches déposées sur le substrat identifiée, il est possible de s'intéresser à la conductivité effective des super-réseaux  $k_{SR}$  ainsi qu'à la somme des résistances thermiques de contact  $RCT$ . En effet si nous reprenons la relation (4.1) et que nous retirons la contribution du SiN, cette dernière peut se formaliser de nouveau telle que :

$$RTH = RT_{SR} + RCT \quad (4.5)$$

$$RT_{SR} = \frac{e_{SR}}{k_{SR}} = N \left[ \frac{e_{GeGST}}{k_{GeGST}} + \frac{e_{GST}}{k_{GST}} \right] + (2N - 1) RCT_{GeGST/GST} \quad (4.6)$$

Sachant que  $e_{GGST} = e_{GST} = e$ , nous pouvons réécrire la relation précédente telle que :

$$RTH = \underbrace{N e}_{e_{SR}} \underbrace{\left[ \frac{1}{k_{GeGST}} + \frac{1}{k_{GST}} + \frac{2RCT_{GeGST/GST}}{e} \right]}_{1/k_{SR}} + \underbrace{[RCT - RCT_{GeGST/GST}]}_{R_{eq}} \quad (4.7)$$

Il est ensuite possible d'effectuer une régression linéaire en fonction de  $e_{SR}$  afin de déterminer  $k_{SR}$  et  $R_{eq}$ . Les régressions linéaires pour chaque température sont reportées sur la Fig. 4.7,  $k_{SR}$  et  $R_{eq}$  sont respectivement



reportés sur la Fig. 4.8 et sur la Fig. 4.9. À titre de comparaison, les conductivités thermiques du GST [68] et du GeGST [57] ont été reportées sur la Fig. 4.8. Il est très important de souligner que l'influence de la rampe de température ainsi que l'épaisseur du matériau caractérisé sont des paramètres cruciaux concernant les dynamiques de changement de phase. Ainsi, il est hasardeux de comparer quantitativement des mesures réalisées sur des échantillons différents soumis à des traitements différents. C'est pourquoi sur la Fig. 4.8, nous pouvons remarquer que le GST et le super-réseau n'ont pas la même température de cristallisation pour le premier changement de phase. Les barres d'erreurs sur l'identification des paramètres ont été calculées à partir des résidus entre le fit optimal et les données expérimentales à la suite de l'algorithme de Levenberg-Marquardt ainsi que les résidus liés à la régression linéaire.

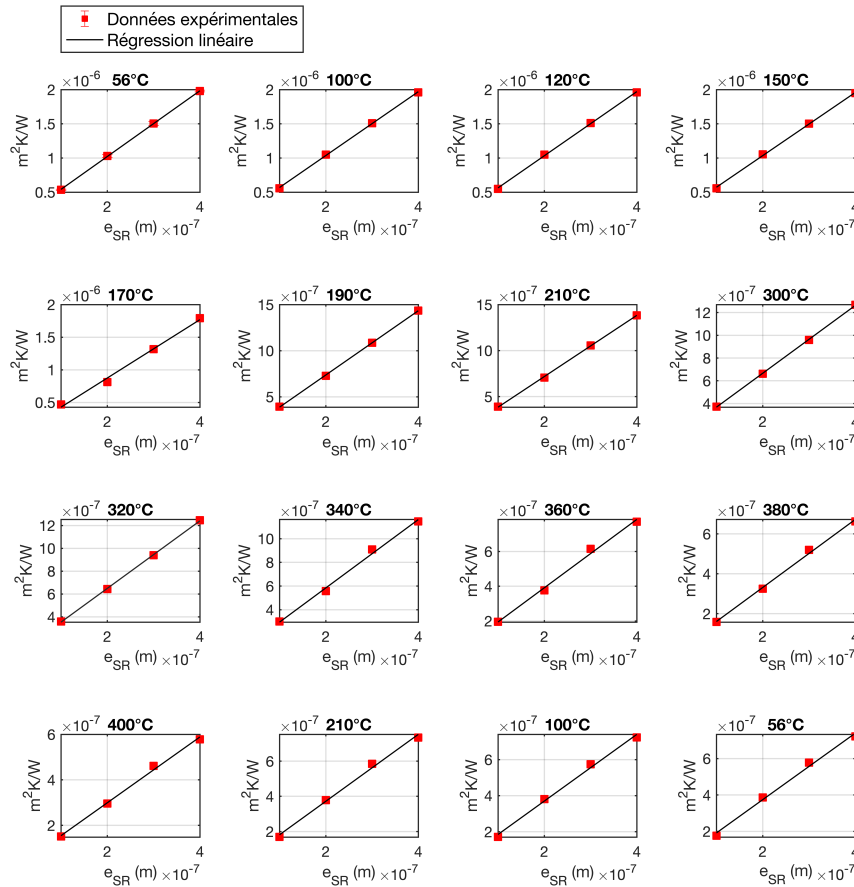


FIGURE 4.7 – Régressions linéaires effectuées à partir de la relation (4.5) pour l'identification de  $1/k_{SR}$  (coefficient directeur) et  $R_{eq}$  (ordonnée à l'origine).

Si nous reprenons la relation (4.5), la conductivité thermique équivalente  $k_{SR}$  devrait être inférieure aux conductivités  $k_{GST}$  et  $k_{GeGST}$ , ce qui n'est pas le cas dans nos mesures pour les basses températures. Cette différence peut être due aux mesures ayant été réalisées dans des différentes conditions et aux faibles amplitudes des signaux à basses températures (résultant en des mesures bruitées). Nous remarquons également que pour  $R_{eq}$ , les barres d'erreurs pour toutes les températures se recouvrent presque. Ainsi, il est donc compliqué de donner une valeur précise de résistance en fonction de la température. Par contre nous pouvons estimer qu'en moyenne sur toute la gamme de température  $R_{eq} \approx (3,94 \pm 3,57) \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ . La barre d'erreur est environ de 100% de la valeur de la résistance identifiée, ce qui témoigne bien de la difficulté d'obtenir une valeur précise

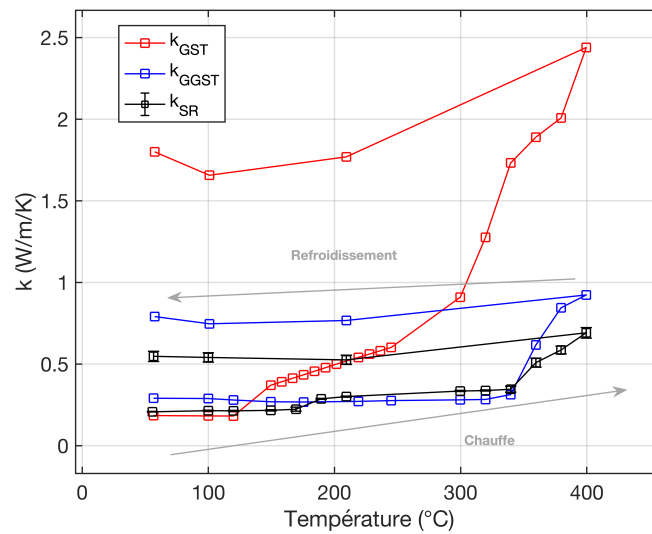


FIGURE 4.8 – Conductivité thermique équivalente  $k_{SR}$  du super-réseau en fonction de la température.

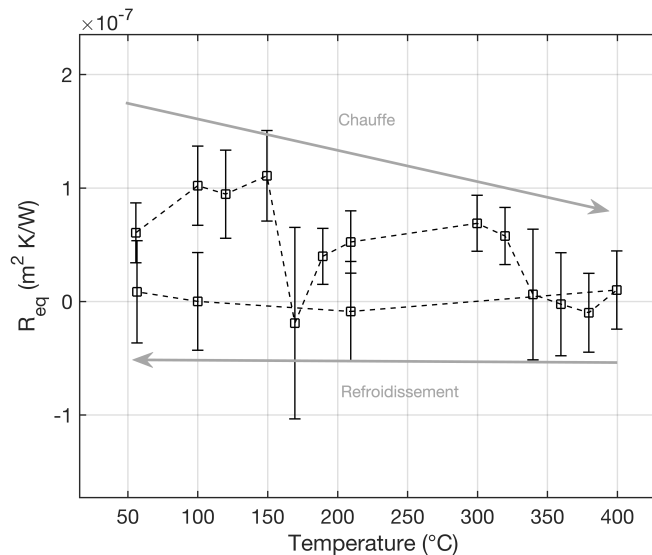


FIGURE 4.9 – Résistance thermique de contact équivalente  $R_{eq}$  explicitée à la relation (4.7) du super-réseau en fonction de la température.

pour chaque température. Nous pouvons cependant remarquer que,  $R_{eq}$  semble diminuer lorsque nous passons de la phase amorphe à cristalline. En comparant l'erreur commise sur l'estimation de  $R_{eq}$  et de  $k_{SR}$ , nous pouvons prendre conscience de la robustesse de la méthode MPTR quant à la détermination de conductivités thermiques et de la difficulté de discriminer des résistances thermiques de contact de manière isolée. C'est pourquoi, dans cette configuration ci, il est impossible d'estimer une valeur de  $R_{TC_{GeGST/GST}}$ . Nous verrons dans la sous-section suivante (Lot 2) une configuration plus avantageuse quant à l'estimation de cette dernière.

Si nous poursuivons l'analyse de ces résultats, nous pouvons remarquer que  $R_{eq}$  est en moyenne plus faible que dans de précédents travaux réalisés sur des échantillons composés de dépôts de GeGST monocouches (où  $R_{CT} \approx 1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{K/W}$ ) [57]. Cette différence peut s'expliquer par l'ajout d'une couche de TiN entre le Pt et le GeGST ayant pour but de permettre une meilleure tenue du Pt lors de la chauffe. L'ajout de cette couche de TiN a permis de réduire considérablement la somme des résistances d'interface et nous permet de suggérer

que  $RTC_{Pt/GeGST} > (RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/GeGST})$ . La conductivité thermique effective  $k_{SR}$  pour la phase amorphe a également été comparée à sa valeur théorique calculée avec le modèle de Cahill-Pohl et la DMM (c.f. sous section 3.6.2 et sous section 3.6.1), le tout est reporté sur la Fig. 4.10. Nous pouvons remarquer que les valeurs sont en bonne concordance, la valeur de la conductivité thermique théorique est cependant un peu plus faible que celle expérimentale. Cela est lié aux hypothèses admises pour le calcul théorique qui ne sont pas rigoureusement valides expérimentalement. En effet, la DMM suppose par exemple une interface parfaite entre les couches et le modèle de Cahill-Pohl ne donne que la conductivité minimale des matériaux amorphes. Les paramètres utilisés pour la simulation sont reportés dans le Tableau 4.5[138, 139]. La température de Debye du GeGST a été calculée théoriquement à partir du modèle de Debye, les vitesses longitudinales et transversales des phonons du GeGST ont été estimées par DFT à partir de  $Ge_5Sb_2Te_3$ , la densité du GeGST a été estimée en utilisant les fractions massiques.

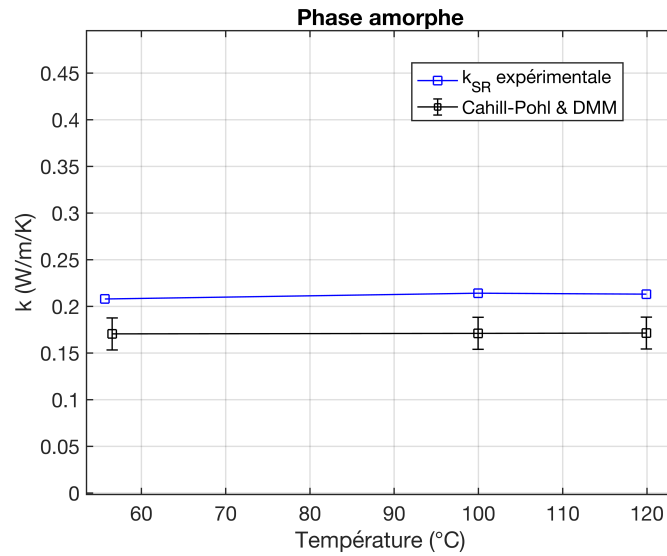


FIGURE 4.10 – Comparaison de la conductivité effective des super-réseaux en phase amorphe avec leur valeur théorique.

	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)	$\Theta_{D_{th}}$ (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$M_{moy}$ (g/mol)
GeGST	3600	2530	2530	6400	110
GST	2250	1350	1350	6110	114

TABLE 4.5 – Paramètres utilisés lors des calculs théoriques de la conductivité effective du super-réseau de GeGST/GST [138, 139].

## 4.3 Caractérisation des dépôts Ge-rich GST/GST par MPTR (Lot 2)

### 4.3.1 Résistances thermiques totales

Les échantillons du lot 2 de super-réseaux de GeGST/GST ont été également caractérisés par MPTR mais avec différentes conditions expérimentales. En effet, l'idée était de réaliser des mesures en limitant le temps de chauffe (l'idée d'atteindre la même dynamique de chauffe que celle des PCRM reste un idéal difficilement atteignable étant donné qu'en pratique les mémoires passent de 50°C à plus de 600°C en quelques nanosecondes),

et ainsi avoir une meilleure idée sur les dynamiques de transition de phase en limitant l'influence du recuit. Ainsi, cette fois-ci la rampe de température est de  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et seulement deux fréquences (2551 Hz et 3182 Hz) ont été utilisées pour identifier  $RTH$ . Nous sommes conscients que réduire le nombre de points en fréquence augmente les barres d'erreurs, cependant si nous voulons effectuer un balayage en température plus rapide nous n'avons pas le choix. Le temps de mesure pour un point en température est inférieur à 5 minutes. Cette gamme de fréquences a également été choisie afin de limiter les effets 2D tout en conservant une profondeur de pénétration très grande devant l'épaisseur des super-réseaux. Les résistances thermiques totales  $RTH$  des dépôts identifiées en fonction de la température sont reportées en Fig. 4.11. Les fit optimaux sont reportés sur la Fig. 4.12 (auprès des données expérimentales) pour le dépôt P10 ([GST + Ge 45% 5nm/GST 5nm]x10), les fits optimaux pour les autres épaisseurs sont trouvables dans l'Annexe B.2.

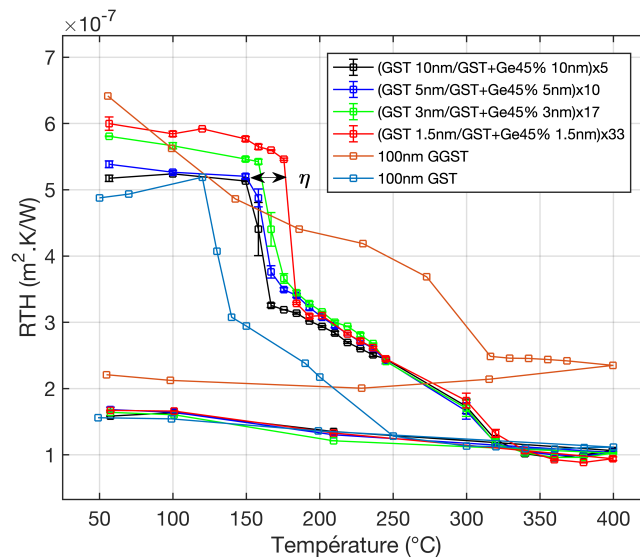


FIGURE 4.11 – Résistance thermique totale  $RTH$  retranchée de la contribution du SiN pour chacune des configurations du lot 2 reportées dans le Tableau 4.1. La contribution des couches de passivation présentes lors de la caractérisation du GeGST et GST seuls a elle aussi été retirée.

La résistance thermique de dépôts de 100 nm de GST [68] et de 100 nm de GeGST [57] ont également été reportés à titre de comparaison sur la Fig. 4.11. La résistance thermique liée aux couches de passivation utilisées lors de la caractérisation du GeGST (SiN) et du GST ( $\text{SiO}_2$ ) a été soustraite afin de permettre la comparaison avec les échantillons du lot 2. Les décroissances soudaines de la résistance thermique sont liées aux changements de phase décrits dans la sous-section précédente à propos du lot 1. Cependant, nous pouvons remarquer ici que le premier changement de phase ici intervient plus tard ( $175^{\circ}\text{C}$  pour les couches les plus fines) que pour le lot 1. Ce décalage en température est annoté  $\eta$  et est reporté sur la Fig. 4.11. Ce décalage en température de cristallisation est lié à la différence de rampe de température utilisée entre la caractérisation du lot 1 et du lot 2 ainsi qu'aux épaisseurs des couches constituant une cellule unitaire du super-réseau. Une discussion plus approfondie sur l'influence de la rampe de température et des épaisseurs sur les températures de cristallisation est présentée en sous-section (4.3.4).

Nous pouvons également souligner, qu'après le changement de phase se produisant au delà de  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $RTH$  tendent vers la valeur de la résistance thermique de 100 nm de GST. Ce comportement peut s'expliquer par la dégradation des interfaces en interphases entre les couches du super-réseaux [140]. En effet, comme expliqué dans la sous-section prochaine lors de l'analyse structurale des échantillons, le Ge migre dans toute l'épaisseur du super-réseau dégradant sur le passage les interfaces et réduisant l'effet du dopage. C'est pourquoi nous nous retrouvons avec des valeurs égales à celle du GST. Après traitement thermique, le super-réseau se comporte

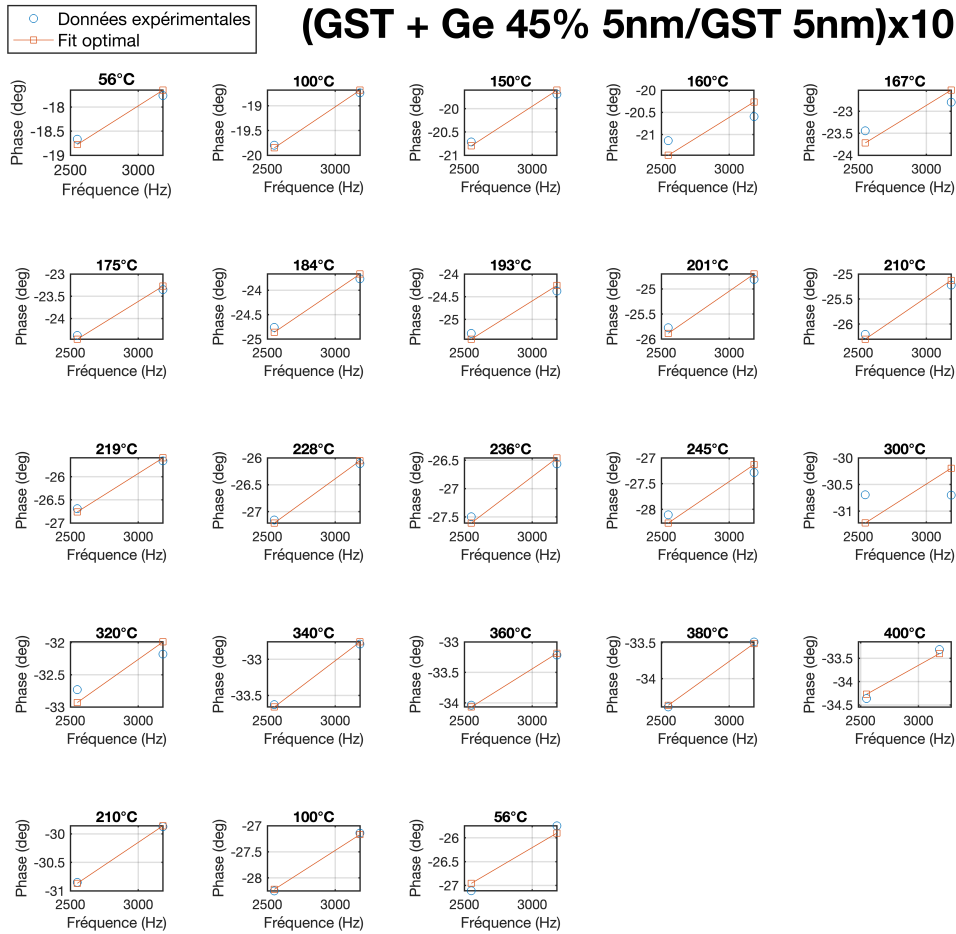


FIGURE 4.12 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P10 ([GST + Ge 45% 5nm/GST 5nm]x10).

comme une couche de GST. Ce comportement peut également être montré en s'intéressant à la différence de résistance thermique  $\Delta RTH$  (reportée Fig. 4.11) entre les super-réseaux en état cristallin et le GeGST. Pour que les super-réseaux puissent être considérés, en terme de comportement thermique, comme une seule couche de GST, il faut alors que  $\Delta RTH$  soit induit à la différence entre  $k_{GeGST}$  et  $k_{GST}$ . La différence entre la résistance thermique de la couche de GeGST et de GST peut s'exprimer telle que :

$$RTH_{GeGST} - RTH_{GST} = e \left[ \frac{1}{k_{GeGST}} - \frac{1}{k_{GST}} \right] + RCT_{GeGST} - RCT_{GST} \quad (4.8)$$

$$RCT_{GeGST} = RCT_{Pt/GeGST} + RCT_{GeGST/SiN} + RCT_{SiN/Si} \quad (4.9)$$

$$RCT_{GST} = RCT_{Pt/GST} + RCT_{GST/SiO_2} + RCT_{SiO_2/Si} \quad (4.10)$$

Si nous considérons que  $RCT_{GeGST} \approx RCT_{GST}$ , alors il vient finalement :

$$RTH_{GeGST} - RTH_{GST} \approx e \left[ \frac{1}{k_{GeGST}} - \frac{1}{k_{GST}} \right] \quad (4.11)$$

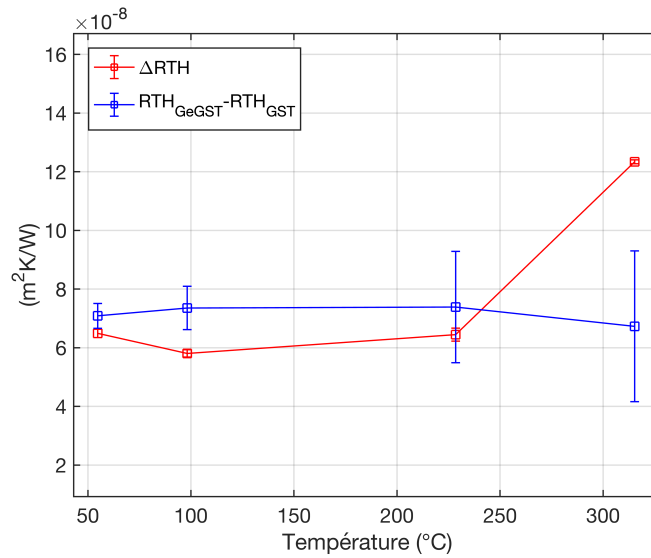


FIGURE 4.13 – Tracé de  $\Delta RTH$  illustrée sur la Fig. 4.11 et de  $RTH_{GeGST} - RTH_{GST}$  formalisée dans la relation (4.11) pour la phase cristalline.

Pour que le comportement des super-réseaux après cristallisation puisse être considéré comme celui du GST, il faut que  $\Delta RTH \approx RTH_{GeGST} - RTH_{GST}$ . Sur la Fig. 4.13, pour la phase cristalline, nous pouvons remarquer que les différences de résistances thermiques ont des valeurs assez similaires et ainsi les super-réseaux se comportent presque comme une couche de GST simple, signe que le dopage n'a plus beaucoup d'effet. Une différence est quand même perceptible entre les deux courbes, ceci peut être expliqué par le fait que les résistances  $RTC_{GeGST/GST}$  contribuent toujours un peu à la résistance totale.

### 4.3.2 Analyse structurale

Comme illustré dans la sous-section précédente, après traitement thermique, l'intégrité des interfaces au sein des super-réseaux a été remise en question. Afin d'obtenir de plus amples informations, des analyses de la structure des échantillons ont été réalisées, notamment de l'imagerie TEM et MEB (c.f. sous-section 2.7.3), de la spectroscopie Raman (c.f. sous-section 2.7.1) ainsi que de la spectroscopie ToF-SIMS (c.f. sous-section 2.7.2).

#### Microscopie électronique (TEM & MEB) et EDS

De l'imagerie TEM a été réalisée sur les échantillons avant traitement thermique afin d'observer la structure du super-réseau et par conséquent contrôler le processus de fabrication. Sur la Fig. 4.14 sont reportées des images TEM d'un super réseau ainsi qu'une analyse de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) avant que la chauffe n'ait débutée. L'EDS est une méthode mesurant l'émission de photons X d'un matériau suite à son excitation par un faisceau d'électrons, permettant ainsi de détecter les espèces chimiques le composant. Nous pouvons remarquer sur cette figure que les interfaces entre les couches sont bien définies et que les atomes de Sb, Te et Ge sont répartis de manière plutôt uniforme dans le volume du super-réseau. Cependant, comme reporté sur la Fig. 4.15, nous pouvons remarquer qu'après recuit, toutes les interfaces ne sont plus distinguables. En effet, l'image MEB suggère la présence d'une dégradation des 10 interfaces présentes dans l'échantillon P05 ([GST 5nm/GST+Ge45% 5nm]x5) en 5 interphases. Cette observation vient mettre en évidence un mélange entre le GST et le GeGST, confirmant par conséquent l'hypothèse émise lors de l'analyse des résistances thermiques totales dans la section précédente.

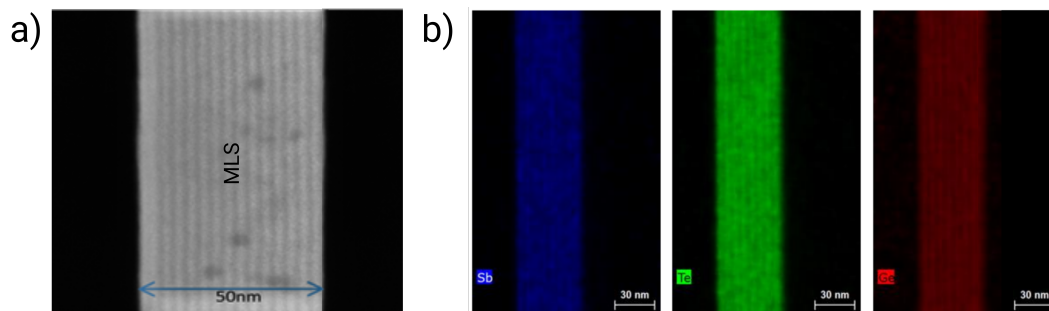


FIGURE 4.14 – a) Image de microscopie électronique en transmission (TEM) d'un super-réseau ayant pour configuration (GST 1.5nm/GST+Ge45% 1.5nm)x15 avant recuit. b) Image TEM couplée à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'un super-réseau ayant pour configuration (GST 1.5nm/GST+Ge45% 1.5nm)x15 avant recuit.

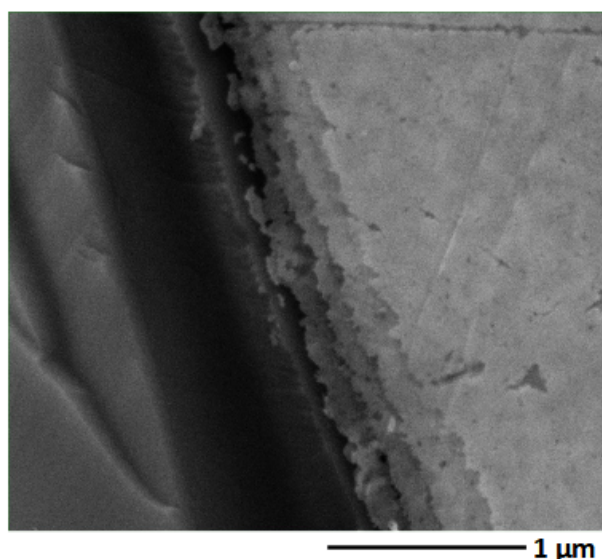


FIGURE 4.15 – Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon composé de (GST 5nm/GST+Ge45% 5nm)x5 recuit à 410°C.

### ToF-SIMS

En plus de l'imagerie TEM et MEB, des analyses de ToF-SIMS ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur les super-réseaux en fonction de la profondeur. Sur la Fig. 4.16 sont reportés les analyses ToF-SIMS, avant et après recuit, d'échantillons ayant pour dépôt la configuration P10 de super-réseaux ([GST + Ge 45% 5nm/GST 5nm]x10). Comme nous pouvons le remarquer sur la partie gauche de la figure, les interfaces sont intègres et les atomes de Ge, Sb et Te sont confinés dans le super-réseau. Cependant, après recuit nous pouvons remarquer que les atomes de Ge, Sb et Te sont également présents dans le Pt, ceci est le témoignage de la migration des espèces au sein de l'échantillon étudié. Si nous comparons la signature des différents atomes, nous pouvons apercevoir que les atomes de Sb et Te ont tout de même une signature décrivant ce qui ressemble à des interfaces. Cette signature est moins marquée que sur l'échantillon n'ayant subi aucun recuit, ceci est le signe que les interfaces se sont dégradées en interphases. Cette conclusion est d'autant plus pertinente lorsque nous regardons la signature du Ge, nous pouvons remarquer un saut soudain après avoir traversé le Pt (il en va de même pour tous les atomes, signe que la migration dans le Pt reste faible) et puis le signal devient constant, signe que le Ge est réparti uniformément dans tout le super-réseau.

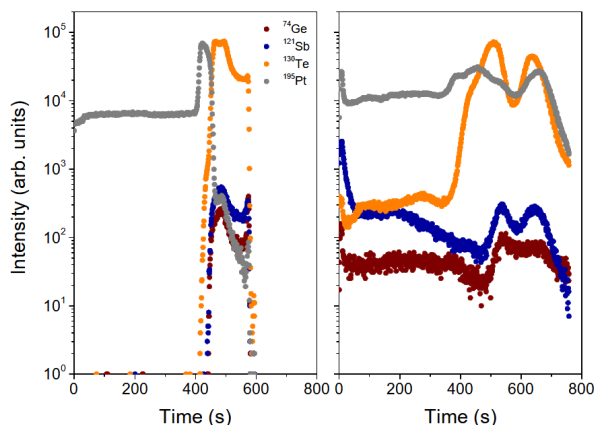


FIGURE 4.16 – Analyse ToF-SIMS réalisée sur des échantillons de configuration P10 ([GST 5nm/GST+Ge45% 5nm]x10). Sur la gauche sont tracés les résultats pour un échantillon sans traitement et sur la droite sont tracés les résultats pour un échantillon après un recuit à 400°C. Les nombres dans la légende sont les masses atomiques des atomes.

### Spectroscopie Raman

Afin de comprendre les changements de structure au sein des super-réseaux pendant la montée en température, de la spectroscopie Raman a été réalisée in-situ à l'aide d'un spectromètre confocal INVIA Renishaw couplé à un microscope optique Leica. La source d'excitation est un laser de 785 nm de longueur d'onde et de faible puissance afin d'éviter une élévation de la température de l'échantillon par ce dernier. Les résultats sont reportés sur la Fig. 4.17 pour les différentes températures. L'analyse a été réalisée sous atmosphère neutre avec un temps d'attente de 30 secondes afin de permettre à l'échantillon de se stabiliser en température. La résolution du spectre Raman est de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

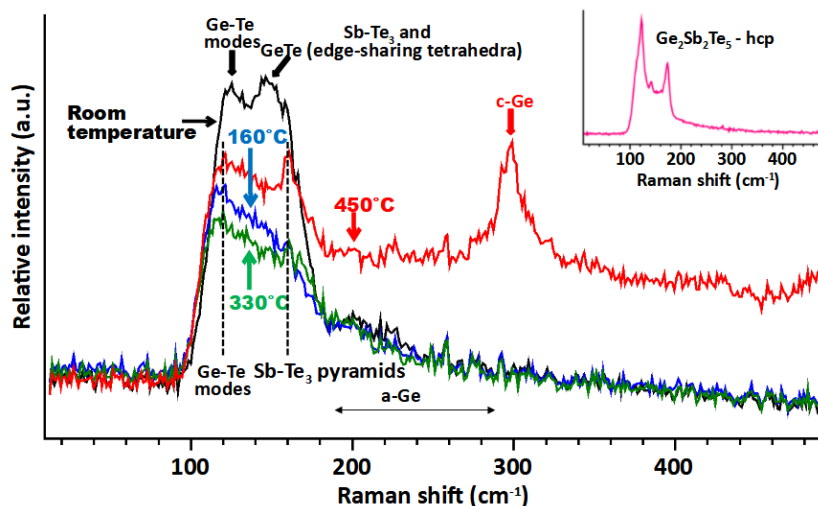


FIGURE 4.17 – Analyse Raman in-situ du dépôt P05 ([GST 5nm/GST+Ge45% 5nm]x5). Le spectre à température ambiante (noir), le spectre à 160°C (bleu), le spectre à 330°C (vert) et le spectre à 450°C (rouge) sont reportés sur la figure auprès du spectre de référence pour la phase hcp du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

À température ambiante, le spectre de l'échantillon en phase amorphe est principalement composé d'une grande bande allant de  $100 \text{ cm}^{-1}$  à  $190 \text{ cm}^{-1}$ . Cette large bande, principalement composée de plus petites bandes ayant des pics autour de  $125 \text{ cm}^{-1}$  et  $150 \text{ cm}^{-1}$ , est comparable au signal spectral attendu pour un alliage de



GST amorphe. Le spectre Raman est resté inchangé jusqu'à environ 160°C, où le pic à 150 cm<sup>-1</sup> décroît de manière prononcée et se déplace vers de plus hautes fréquences, environ 160 cm<sup>-1</sup>. Quant à elle, la bande à 135 cm<sup>-1</sup> s'est décalée vers de plus basse fréquences, entre 115-120 cm<sup>-1</sup>. Cette évolution peut être expliquée par la transition d'amorphe à la phase cristalline fcc des couches de GST des super-réseaux. Concernant la décroissance du pic à 150°C, à partir de la littérature [141], nous pouvons supposer que cette décroissance peut être associée à la formation de phase de GeTe au sein du GeGST. Cependant, il est important de souligner que, usuellement cette phase apparaît plutôt autour de 300°C. À 330°C, le spectre Raman n'est pas significativement différent de celui à 160°C, la décroissance de la bande liée aux vibrations de Sb-Te peut être expliquée par la présence de la phase de GeTe dans les couches de GeGST [141]. Par contre, à de telles températures, nous nous attendions à observer la transition de phase de fcc à hcp des couches de GST, cette dernière n'est cependant pas observable de manière prononcée sur le spectre. Les deux petites épaules observables à 110 cm<sup>-1</sup> et 170 cm<sup>-1</sup> pourraient être une trace de ce changement de phase de fcc à hcp. À titre de comparaison, sur la Fig. 4.17, la signature Raman du GST en phase hcp a été rajoutée montrant des pics beaucoup mieux définis que les épaules que nous observons sur le spectre à 330°C. En effet, nous avons par contre une signature de la phase fcc qui augmente en fonction de la température comme le montre le pic à 160 cm<sup>-1</sup>. Cette augmentation de la signature peut être liée au changement de phase d'amorphe à fcc du GeGST, censé se produire à plus haute température que le GST. En effet, comme discuté dans la littérature [141], le changement de phase décalé du GST à partir du GeGST est un phénomène se déroulant en trois étapes : l'apparition d'une phase de GeTe, cette dernière déclenche un phénomène de nucléation et de croissance de Ge cubique, aboutissant à du GST cubique. Malheureusement, le ratio signal sur bruit du spectre Raman acquis à 330°C ne nous permet pas de confirmer la présence de Ge cubique autour de 300 cm<sup>-1</sup>. À 450°C, la cristallisation en phase fcc du GST depuis le GeGST est confirmée par la présence de deux bandes ayant leur pic à 120 cm<sup>-1</sup> et 160 cm<sup>-1</sup>. À cette température, le GST cubique et le Ge cubique coexistent [46, 141, 142, 143]. L'absence de transition fcc à hcp dans les couches de GeGST a été mise en évidence dans la littérature [142]. Ainsi, un excès de Ge amorphe associé à du Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> peut empêcher cette dernière transition. Comme le changement de phase de fcc à hcp n'est quand même pas observée malgré la présence de GST, il est suggéré que du Ge puisse migrer des couches de GeGST vers celle de GST après le changement de phase d'amorphe à fcc se produisant à 160°C. Cela permet d'appuyer les observations faites par TEM et MEB ainsi que ToF-SIMS.

### 4.3.3 Résistance thermique d'interface $RTC_{GeGST/GST}$

Comme expliqué précédemment, après le premier changement de phase, l'intégrité des interfaces entre le GeGST et le GST n'est plus garantie. Ainsi, il n'a de sens que de caractériser  $RTC_{GeGST/GST}$  pour la phase amorphe dans le cadre de nos travaux. Reprenons la relation (4.1), formalisée telle que :

$$RTH = N \left( \frac{e_{GeGST}}{k_{GeGST}} + \frac{e_{GST}}{k_{GST}} \right) + (2N - 1)RTC_{GeGST/GST} + \frac{e_{SiN}}{k_{SiN}} + RCT \quad (4.12)$$

$$RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/GeGST} + RTC_{GST/SiN} + RTC_{SiN/Si} \quad (4.13)$$

Nous pouvons y soustraire la contribution du SiN et la contribution des couches de GST et de GeGST (c.f. Fig. 4.8 pour la valeur des conductivités thermiques), ce qui donne :

$$R = (2N - 1)RTC_{GeGST/GST} + RCT \quad (4.14)$$

Il est donc possible d'effectuer une régression linéaire selon  $(2N - 1)$  et ainsi déterminer  $RTC_{GeGST/GST}$  et  $RCT$ . Il est cependant très important de noter que pour soustraire la contribution des couches de GeGST et de GST, il faut que le transfert thermique par conduction se fasse en régime de Fourier, c'est-à-dire que le libre parcours moyen des phonons soit supérieur à l'épaisseur du milieu qu'ils traversent. D'après la littérature,

le libre parcours moyen des phonons est inférieur à 2 nm pour la phase cristalline et inférieur à 1 nm pour la phase amorphe [103, 104]. Ainsi, même pour les super-réseaux composés de couches de 1,5 nm d'épaisseur, l'hypothèse de transfert en régime de Fourier est supposée valide pour la phase amorphe. Les régressions linéaires en fonction de la température sont reportées sur la Fig. 4.18. Nous pouvons remarquer qu'après le premier changement de phase, le comportement linéaire en fonction du nombre d'épaisseurs n'est plus conservé, ce qui témoigne encore une fois de la dégradation des interfaces entre les couches. Sur la Fig. 4.19 et sur la Fig. 4.13 sont respectivement reportées les identifications de  $RTC_{GeGST/GST}$  et de  $RCT$ . Il est trouvé une valeur moyenne de  $RTC_{GeGST/GST} = (1,39 \pm 0,16) \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>K/W pour la phase amorphe, ce qui est comparable à la valeur théorique calculée par DMM en utilisant les paramètres reportés dans le Tableau 4.5. Quant à la somme des résistances thermiques d'interface il est trouvé une valeur moyenne de  $RCT = (1,72 \pm 0,06) \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>K/W permettant encore de mettre en évidence, en comparant à la littérature [57], que  $RTC_{Pt/GeGST} > (RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/GeGST})$ . La valeur de la somme des résistances thermiques d'interface identifiées à l'aide du lot 2 ( $RCT$ ) sont supérieures à celle identifiées à l'aide du lot 1 ( $R_{eq}$ ). Cette différence peut s'expliquer de plusieurs manières. La première raison pourrait être un vieillissement des échantillons du lot 2, en effet les échantillons ont été mesurés plusieurs semaines voire plusieurs mois après fabrication. Ces derniers n'ayant pas été stockés sous vide ou dans une chambre contenant un gaz neutre, il n'est pas impossible qu'un phénomène d'oxydation en surface se soit produit. La deuxième raison est que nous sommes plus sensibles à  $RCT$  au vu de la configuration des échantillons, ainsi l'identification à partir des échantillons du lot 2 permet peut être une identification plus précise de  $RCT$ . C'est également ce que semble indiquer les barres d'erreurs entre  $RCT$  et  $R_{eq}$  (c.f. Fig. 4.13 et Fig. 4.9).

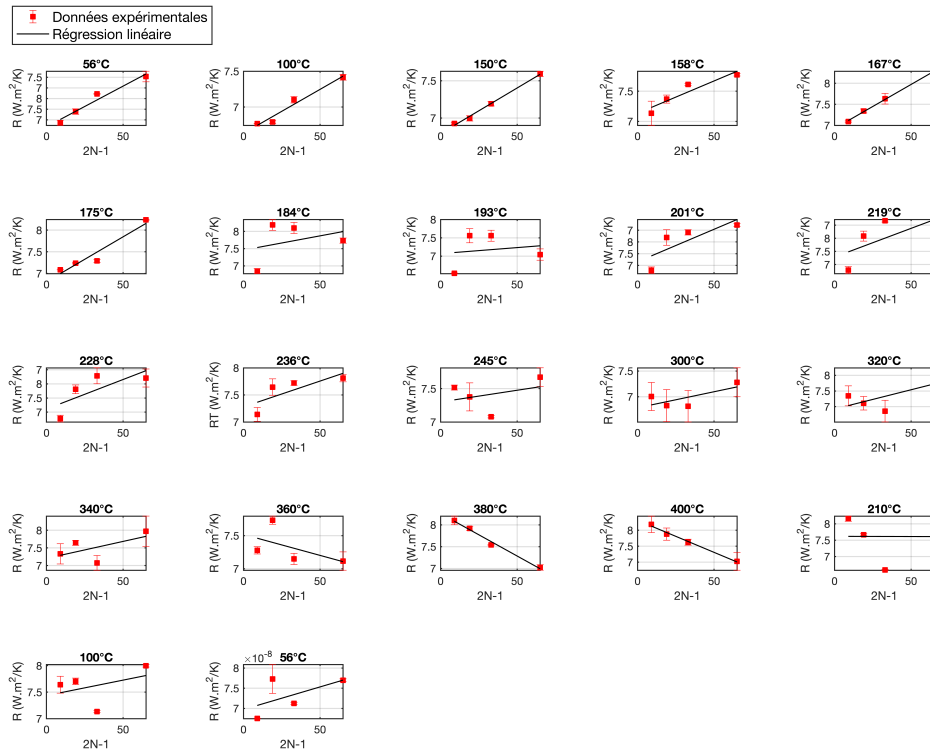


FIGURE 4.18 – Régressions linéaires effectuées à partir de la relation (4.14) pour l'identification de  $RTC_{GeGST/GST}$  (coefficient directeur) et  $RCT$  (ordonnée à l'origine).

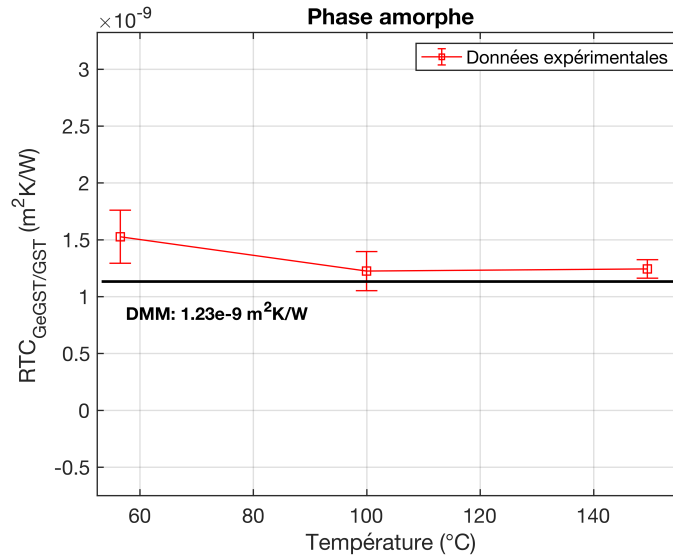


FIGURE 4.19 – Résistance thermique d’interface  $RTC_{GeGST/GST}$  en fonction de la température pour la phase amorphe. La valeur théorique calculée par DMM est également reportée. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4.5.

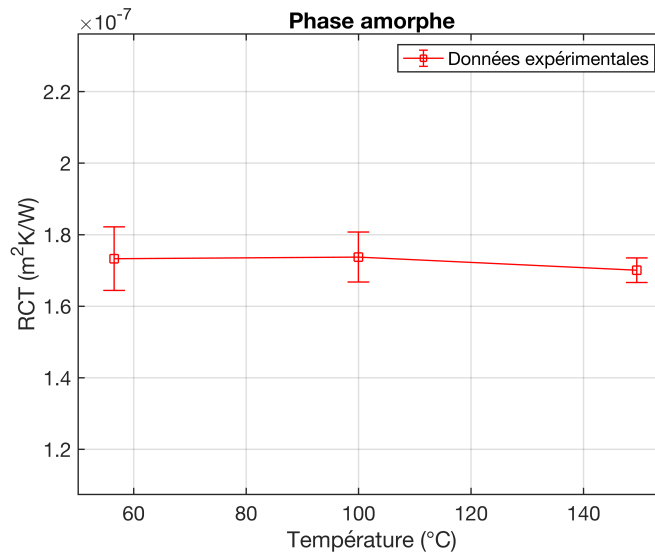


FIGURE 4.20 – Somme des résistances thermiques d’interface explicitée dans la relation (4.13) en fonction de la température pour la phase amorphe.

#### 4.3.4 Influence des épaisseurs et de la rampe de température sur la cristallisation

Comme abordé dans la sous-section 4.3.1, un décalage  $\eta$  au niveau des températures de cristallisation  $T_c$  est observé et semble être dépendant de l’épaisseur des couches constituant le super-réseau. Afin d’investiguer ce phénomène plus en détail, des mesures « à la volée » de la phase expérimentale ont été réalisées sur les échantillons afin d’observer les dynamiques de changement de phase plus finement. Ces mesures ont également été répétées pour une rampe de température de  $30^{\circ}C/min$ , de  $60^{\circ}C/min$  et de  $100^{\circ}C/min$ . L’acquisition d’un point expérimental prend environ 2 secondes et la fréquence utilisée est  $f = 2122$  Hz. Les mesures avec les différentes rampes de température précédemment énoncées sont respectivement reportées sur la Fig. 4.21, la

Fig. 4.22 et la Fig. 4.23.

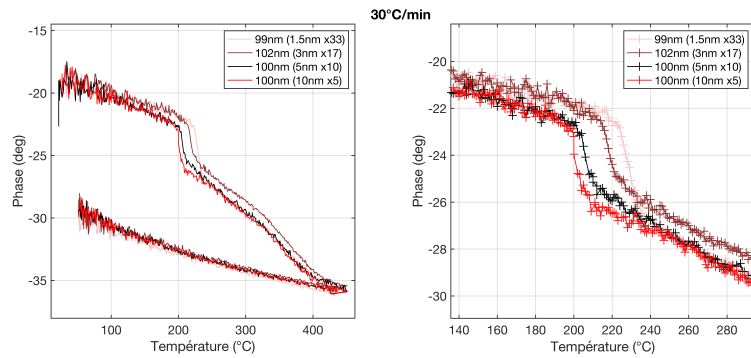


FIGURE 4.21 – Mesures MPTR effectuées « à la volée » sur les différents échantillons du lot 2 pour une rampe de température de 30°C/min. Le temps d’acquisition d’un point est d’environ 2 secondes.

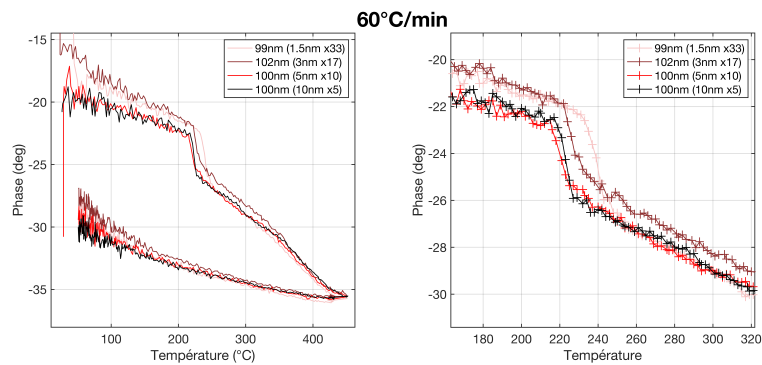


FIGURE 4.22 – Mesures MPTR effectuées « à la volée » sur les différents échantillons du lot 2 pour une rampe de température de 60°C/min. Le temps d’acquisition d’un point est d’environ 2 secondes.

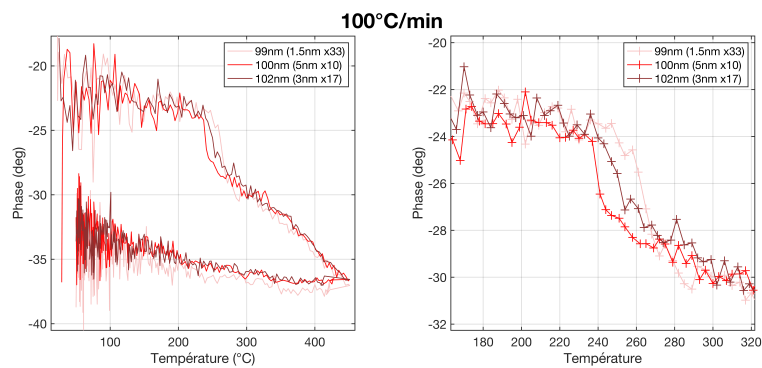


FIGURE 4.23 – Mesures MPTR effectuées « à la volée » sur les différents échantillons du lot 2 pour une rampe de température de 100°C/min. Le temps d’acquisition d’un point est d’environ 2 secondes.

Les températures de changement de phase  $T_c$  ont été évaluées pour chacun des signaux ainsi que le temps  $t_c$  mis pour atteindre la cristallisation. Ces résultats sont reportés sur la Fig. 4.24. Nous pouvons remarquer trois choses :

1. Plus les couches sont fines, plus  $T_c$  est élevée
2. Plus la rampe de température est élevée, plus  $T_c$  est élevée

3. Plus la rampe de température est élevée, plus  $t_c$  est faible

4. L'épaisseur des couches et le nombre d'interfaces ne semblent pas (ou très peu) influencer sur  $t_c$

Les observations 3 et 4 semblent suggérer que le changement de phase se produit après maintien isotherme de l'échantillon au-dessus d'une certaine température  $T_{iso}$ . En effet,  $t_c$  ne semble dépendre que de la rampe de température et très peu de la géométrie des échantillons eux même. La rampe de température la plus élevée permet d'atteindre  $T_{iso}$  le plus rapidement possible, c'est pourquoi plus la rampe de température est faible plus  $t_c$  est élevé et inversement. Concernant les observations 1 et 2, des observations similaires ont été faites dans de précédentes études [144, 145]. Les résultats de ce travail et des précédentes études sont reportés sur la Fig. 4.25.

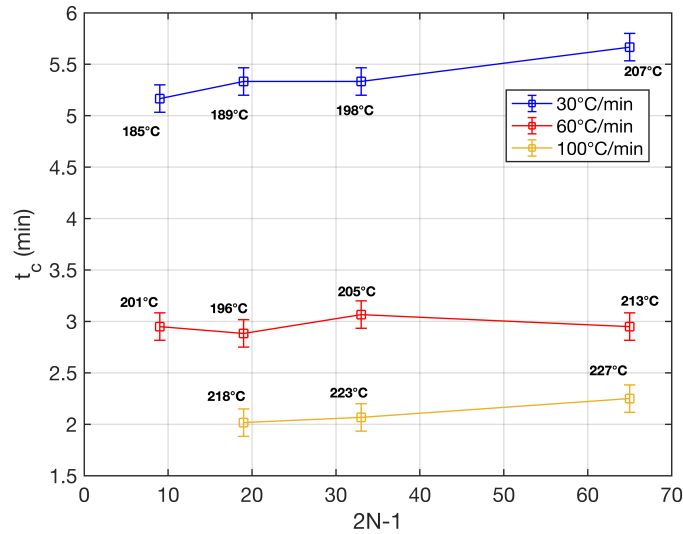


FIGURE 4.24 – Températures de cristallisation  $T_c$  et temps avant cristallisation  $t_c$  pour les échantillons du lot 2 et pour différentes rampes de température.

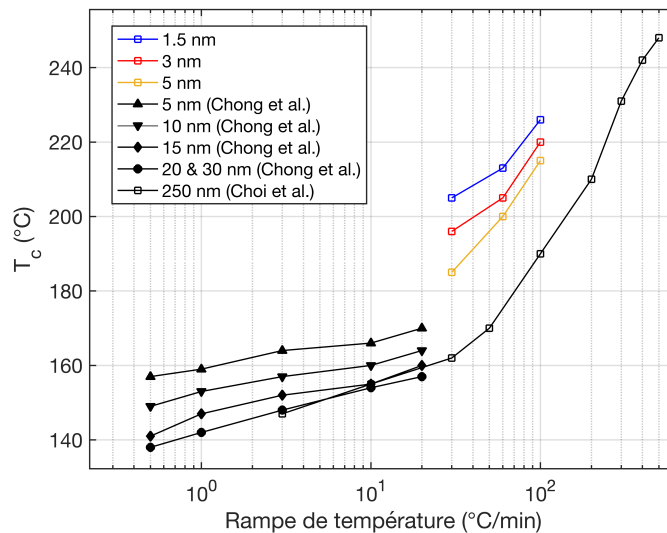


FIGURE 4.25 – Température de cristallisation  $T_c$  en fonction de la rampe de température. Des données de la littérature ont également été reportées [145, 144].

Nous pouvons remarquer que la relation entre la température de cristallisation  $T_c$  et la rampe de température

n'est pas linéaire. Ceci peut s'expliquer par l'équation de Kissinger [146], qui lie les deux paramètres par une Loi d'Arrhenius. L'équation de Kissinger se formalise telle que :

$$\frac{\alpha}{T_c^2} = A \exp\left(\frac{E_A}{k_B T_C}\right) \quad (4.15)$$

où  $\alpha$  est la rampe de température en  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $E_A$  est l'énergie d'activation et  $A$  est une constante en  $\text{min}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Il est possible de linéariser cette équation telle que :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_c^2}\right) = E_A/(k_B T_C) + \ln(A) \quad (4.16)$$

De manière usuelle, lorsque l'on utilise la fonction logarithme, l'argument de celle-ci se doit d'être sans dimension. Or, pour une loi d'Arrhenius, il est courant de ne pas s'en soucier. La justification établie est que, puisque de part et d'autre de l'équation les unités sont cohérentes, il est possible de normaliser par « 1 » ayant comme unité celle du membre en question [147]. Les énergies d'activation ont ensuite été calculées par régression linéaire à partir de la relation (4.16). Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.6 et les tracés des régressions linéaires sont disponibles sur la Fig. 4.26.

Épaisseur (nm)	$E_A$ (eV, Région II)	$E_A$ (eV, Région I)
1.5	-	1,06
3	-	0,89
5	4,66	0,69
10	4,06	-
15	3,11	-
20	2,87	-
30	2,87	-
250	2,34	0,49

TABLE 4.6 – Énergies d'activation  $E_A$  du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  pour différentes épaisseurs. Les énergies d'activation sont calculées par régression linéaire à partir de la relation (4.16). Les fit optimaux sont représentés auprès des données expérimentales sur la Fig. 4.26.

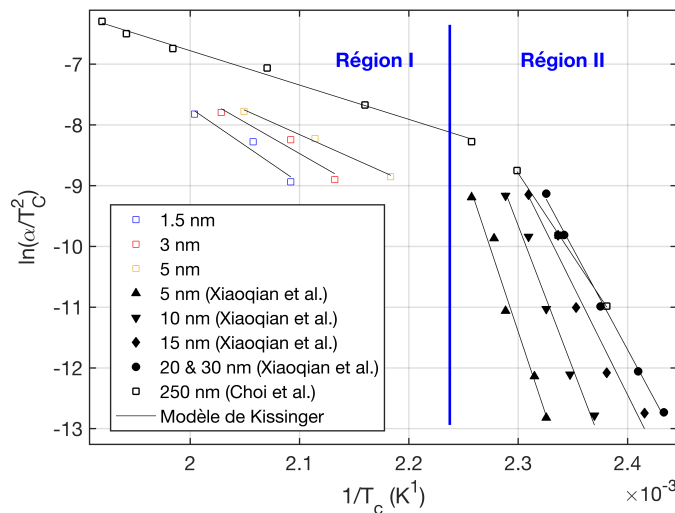


FIGURE 4.26 – Tracés de Kissinger pour le changement de phase d'amorphe à cristallin. Le modèle est exprimé dans la relation (4.16).

Nous pouvons remarquer que les températures de cristallisation augmentent rapidement après 20-30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

et cela se traduit par des énergies d'activation très différentes et l'apparition de deux régions différentes. La région II est celle correspondant aux rampes de température inférieures à 30°C/min et la région I est celle correspondant aux rampes de température supérieures à 30°C/min. Cette division en deux régions distinctes peut s'expliquer par une énergie cinétique des atomes plus élevée pour de fortes rampes de température, facilitant ainsi leur mobilité et réduisant l'énergie d'activation nécessaire pour la cristallisation. Malgré une énergie d'activation plus faible, sur la Fig. 4.25 nous remarquons une augmentation de la température de cristallisation avec l'augmentation de la rampe de température. Ceci s'explique par le fait qu'en chauffant plus fort, pour une même durée en temps, le matériau aura atteint une température plus haute, indépendamment de l'énergie d'activation.

Maintenant, intéressons-nous aux différences d'énergies d'activation en fonction de l'épaisseur des couches et non plus de la rampe de température. Nous remarquons que plus les épaisseurs sont fines, plus l'énergie d'activation est élevée. Ce phénomène peut s'expliquer en utilisant un modèle cinétique [148]. Dans ce modèle cinétique, l'énergie d'activation  $E_A$  peut être décomposée en une énergie d'activation de nucléation  $E_N$  et une énergie d'activation de croissance  $E_C$ . Ce modèle se formalise tel que :

$$E_A = \frac{(n - \frac{d}{m})E_N + \frac{d}{m}E_C}{n} \quad (4.17)$$

où  $n$  est l'exposant d'Avrami [149],  $m$  est le mode de croissance ( $m = 1$  pour une croissance contrôlée par interface et  $m = 2$  pour une croissance contrôlée par diffusion en volume) et  $d$  est la dimensionnalité de la croissance ( $d = 1, 2, 3$ ). Pour une rampe de température donnée  $E_N$  et  $E_C$  sont constantes, l'apparition de grains fcc se fait par croissance contrôlée par interface ( $m = 1$ ) et pour des faibles épaisseurs, la dimensionnalité de la croissance est à mi-chemin entre des cylindres et des aiguilles ( $d$  est compris entre 1 et 2) [150, 151]. Concernant le coefficient d'Avrami  $n$ , il a été montré que réduire l'épaisseur des couches réduit également ce dernier [144]. Ainsi, tant que  $n$  décroît,  $E_A$  croît. C'est pourquoi une augmentation de l'énergie d'activation  $E_A$  est observée quand les épaisseurs diminuent.

## 4.4 Caractérisation de MLS Ge-rich/TiN par MPTR

### 4.4.1 Résistances thermiques totales

Les échantillons reportés dans le Tableau 4.2 et illustrés sur la Fig. 4.4 ont été caractérisés par la méthode MPTR de 50°C à 400°C suivant la même configuration que celle détaillée dans la sous-section 4.2.1. Les résistances thermiques totales des dépôts, retranchées encore une fois de la contribution du SiN, sont reportées sur la Fig. 4.27. Les fit optimaux pour la plus grande épaisseur sont reportés en Fig. 4.28 et les autres épaisseurs sont trouvables Annexe B.3.

Lors de la montée en température, nous pouvons remarquer qu'après 220°C, la résistance thermique des super-réseaux diminue de manière plus prononcée. Cette diminution est due à un réarrangement atomique de la matière, mais semble trop faible pour que ce réarrangement soit considéré comme une cristallisation complète. Pourtant, si nous regardons la Fig. 4.27 (où la résistance thermique de 100 nm de GeGST monocouche est également reportée à titre de référence [57]), nous pouvons observer que le changement de phase du GeGST se produit autour de 250°C. En comparant également les amplitudes des décroissances en résistances thermiques, il est clair que les super-réseaux de GeGST/TiN n'ont pas eu le temps de cristalliser. En effet, le GeGST subit une diminution de  $RTH$  d'environ 40-50% tandis que le super-réseau de GeGST/TiN ne subit qu'une diminution d'environ 25%. Afin d'investiguer les phénomènes se produisant à l'échelle atomique et afin d'expliquer ce comportement inhabituel, une analyse structurale des échantillons a été réalisée. Comme pour la section précédente, une analyse ToF-SIMS, de la spectroscopie Raman et de l'imagerie MEB ont été réalisées.

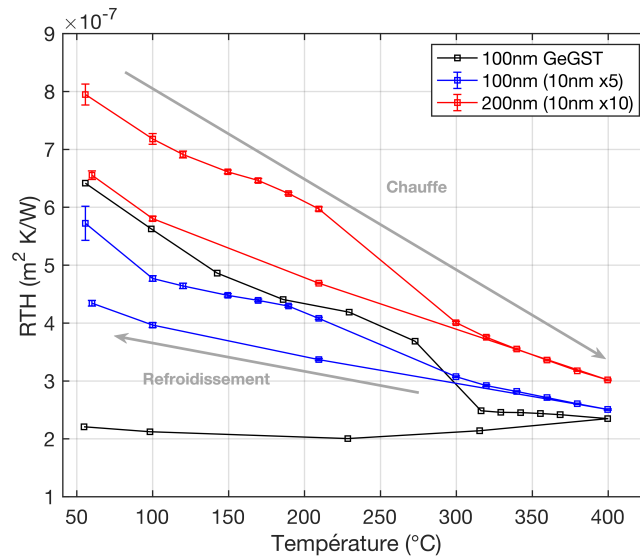


FIGURE 4.27 – Résistance thermique totale  $R_{TH}$  retranchée de la contribution du SiN pour les super-réseaux de GeGST/TiN reportés dans le Tableau 4.1.

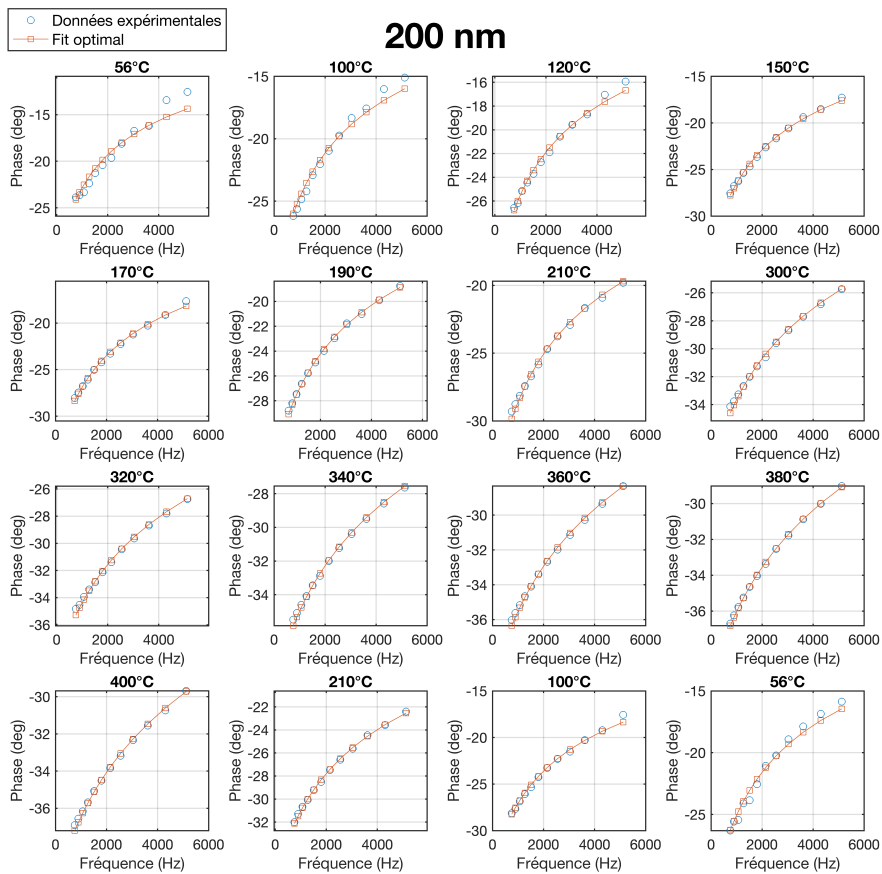


FIGURE 4.28 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon PT10 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x10).



#### 4.4.2 Analyse structurale

##### Spectroscopie Raman

Une analyse Raman « in-situ » a été réalisée sur les échantillons PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5) allant de la température ambiante jusqu'à 450°C en utilisant un spectroscopie confocal INVIA Renishaw couplé à un microscope optique Leica. Deux longueurs d'ondes ont été utilisées, 532 nm et 785 nm. La température des échantillons a été contrôlée et pilotée par le même dispositif que la méthode MPTR (c'est-à-dire à l'aide du four commercial LINKAM) sous atmosphère inerte d'argon. La rampe de température utilisée est 100°C/min avec 30 secondes d'attente pour homogénéiser la température de l'échantillon. Les lasers utilisés sont de faible intensité (100-200 mW) afin d'être sûr de ne provoquer aucune augmentation en température supplémentaire. Le spectromètre possède un filtre coupant la lumière noire diffusée présente aux basses fréquences ( $<100\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre Raman est reporté sur la Fig. 4.29.

À température ambiante, la composante principale du spectre est une large bande allant de  $100\text{ cm}^{-1}$  à  $190\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est essentiellement composée de deux bandes plus petites se superposant et centrées respectivement autour de  $125\text{ cm}^{-1}$  et  $150\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont caractéristiques du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  amorphe. La bande centrée à  $125\text{ cm}^{-1}$  peut être reliée aux vibrations liées à la forme tétraédrique du  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $n = 0, 4$ ) [152, 153, 154, 155, 40, 156, 157, 158] et aux arrangements octaédriques de Ge parmi le GeTe amorphe compris dans le GST. La plus grande partie de la structure du GeTe amorphe est probablement composée de ces derniers [159, 158]. La bande centrée autour de  $150\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'élongation du  $\text{SbTe}_3$  amorphe [158, 155] et à l'association tétraédrique défectueuse des atomes de Sb [158] et des atomes de Te [159]. Les liaisons de bordure, des tétraèdres de GeTe, pourraient également contribuer à la large bande autour de  $160\text{ cm}^{-1}$  [160, 157]. Cependant, une contribution des liaisons Te-Te amorphes contenues dans le GeTe amorphe est ici peu probable [49, 161, 162, 163, 164, 153, 156, 40, 158]. À plus haute fréquence, le mode d'étirement antisymétrique du GeTe amorphe tétraédrique contribue au large renflement entre  $190\text{ cm}^{-1}$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  (c.f. Fig. 4.29). Finalement, nous pouvons ainsi en conclure que des structures tétraédriques et octaédriques coexistent au sein du GeGST. Concernant le TiN englobant les couches de GeGST, il est lui très peu visible au Raman et se manifeste par un très léger renflement autour de  $550\text{ cm}^{-1}$  [165].

De la température ambiante à 227°C, le spectre Raman reste essentiellement inchangé.

À 280°C, l'amplitude de la bande située autour de  $125\text{ cm}^{-1}$  a augmenté de manière notable comparée aux modes liés au SbTe. Une telle évolution met en évidence un réarrangement des liaisons Ge-Te autour du SbTe. Avant de discuter de l'origine de cette évolution, discutons d'abord ce dont ce changement ne témoigne pas. Bien que lien entre une augmentation des modes liés aux Ge-Te et la cristallisation fcc du GST a été mis en évidence dans de précédents travaux [142, 143], ce n'est pas le cas ici. En effet, dans le GeGST amorphe, la transition du GST en une phase cristalline fcc est un phénomène en trois étapes dans lequel une phase de transition nécessaire apparaît en premier. Cette phase de transition déclenche la nucléation et la croissance du Ge cubique [46, 142]. Dans notre cas, au fur et à mesure que le signal lié au Ge-Te augmente, l'excès de Ge amorphe (mis en évidence par la superposition de pics autour de  $220$  et  $270\text{ cm}^{-1}$ ) ne se transforme pas en Ge cristallin (aucun pic autour de  $355\text{ cm}^{-1}$ ). De ce fait le GST fcc ne peut pas se former. De plus, la chute en résistance thermique (Fig. 4.27) accompagnant l'augmentation du signal lié au Ge-Te est trop faible pour être le témoin d'une cristallisation du GST. Rappelons que le GST cubique est métastable. Ainsi, les caractéristiques du spectre Raman entre 280°C et 450°C et celui après retour à température ambiante vont dans le sens de la non-cristallisation du GST. En effet, si une cristallisation avait eue lieu le spectre après retour à température ambiante devrait différer des autres, or ce n'est pas le cas. La non cristallisation du GST pourrait être due à une contrainte de compression exercée par le TiN sur les couches de GeGST, se traduisant par une augmentation de la température de cristallisation du GeGST [166, 167].

Sachant que l'augmentation du signal liée au Ge-Te n'étant pas liée à la cristallisation du GST, nous allons essayer d'expliquer son origine autrement. D'après la littérature [168], la diffusion d'atomes de Ge dans le GST

ou le GeGST se produit après 220°C. Cependant, nous pensons que des travaux réalisés par Prazakova et al. [143] ou Rahier et al. [141] suggèrent qu'une diffusion du Ge devrait également se produire en phase amorphe. En effet, la formation de la phase cristalline transitoire, nécessaire à la formation du GST et Ge cristallin, ne peut pas se produire si les atomes de Ge ne se diffusent pas en premier lieu lors de la phase amorphe. D'après Rahier et al. [141], cette phase transitoire de GeTe est activée thermiquement après 300°C. Dans notre étude cette activation se produit un peu avant 300°C et serait responsable de l'augmentation du signal lié aux modes Ge-Te que l'on remarque à partir de 280°C. La cristallisation du GST qui devrait s'en suivre est probablement décalée vers de plus hautes températures à cause de l'encapsulation du TiN (comme abordé précédemment) [166]. Le changement de structure remarqué au Raman (à 280°C), lié à la migration du Ge même en phase amorphe, reste inchangé jusqu'à 450°C. Pour les températures supérieures à 280°C, le décalage des modes liés au Ge-Te vers de plus basses fréquences ( $120\text{ cm}^{-1}$ ) est en adéquation avec un début de cristallisation du GeTe et pourrait être connecté avec le mode (A1) du GeTe cristallin [158, 169]. Dans tous les cas, cette nouvelle formation de GeTe contribue à l'évolution (encore incomplète) des couches vers une structure cristalline. Pour finir, l'augmentation du signal lié au Ge-Te à 280°C pourrait être partiellement attribué à la rupture de liaisons homopolaires Sb-Sb [153, 170].

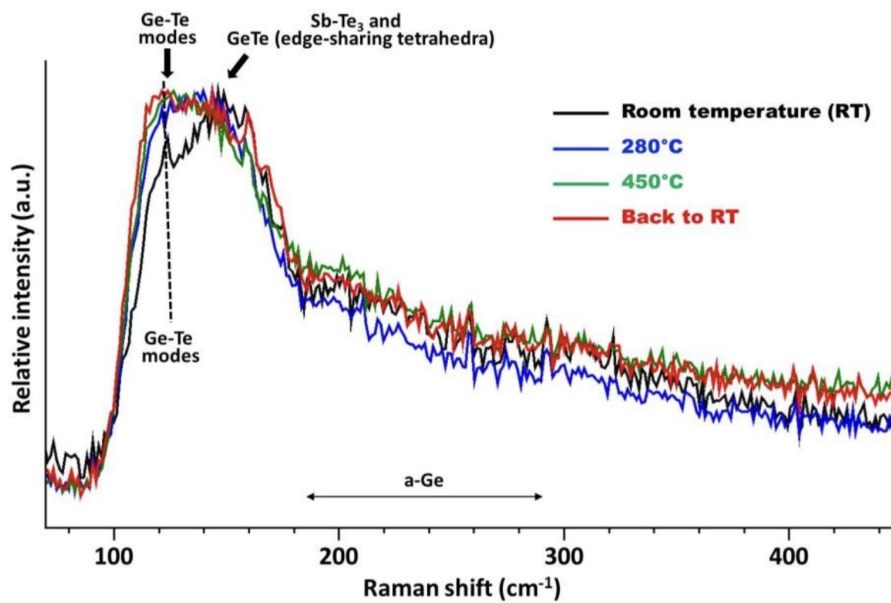


FIGURE 4.29 – Spectre Raman réalisé « in-situ » sur les échantillons PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5) de la température ambiante jusqu'à 450°C. Le spectre à température ambiante est reporté en noir, le spectre à 280°C est reporté en bleu, le spectre à 450°C est reporté en vert et le spectre après refroidissement à température ambiante est reporté en rouge.

### ToF-SIMS

Comme l'analyse Raman le suggère, la contrainte de compression exercée par le TiN sur le GeGST pourrait être à l'origine de la cristallisation incomplète du GeGST et par conséquent d'une réduction de la résistance thermique moins marquée. Pour conforter cette hypothèse, une analyse ToF-SIMS a été réalisée afin d'obtenir des informations sur le profil des couches à l'intérieur de l'échantillon. Couplée à cette analyse ToF-SIMS, des clichés ont été acquis par MEB. Les résultats de ces deux analyses sont reportés respectivement sur la Fig. 4.30 et sur la Fig. 4.31. Nous pouvons remarquer que contrairement aux observations réalisées dans la sous-section 4.4.2, les interfaces sont ici toujours intègres. Aucune diffusion de Ge, Te ou Sb, ne s'est produite dans l'épaisseur du super-réseau. Le TiN a en effet bien joué le rôle de « barrière » permettant le confinement des

atomes exclusivement dans les couches de GeGST, ce qui a sûrement eu comme conséquence d'augmenter la température de cristallisation du GeGST. Nous empêchant ainsi d'observer une cristallisation totale du GeGST, ce qui au final explique une faible diminution de  $RTH$  après  $250^\circ\text{C}$ .

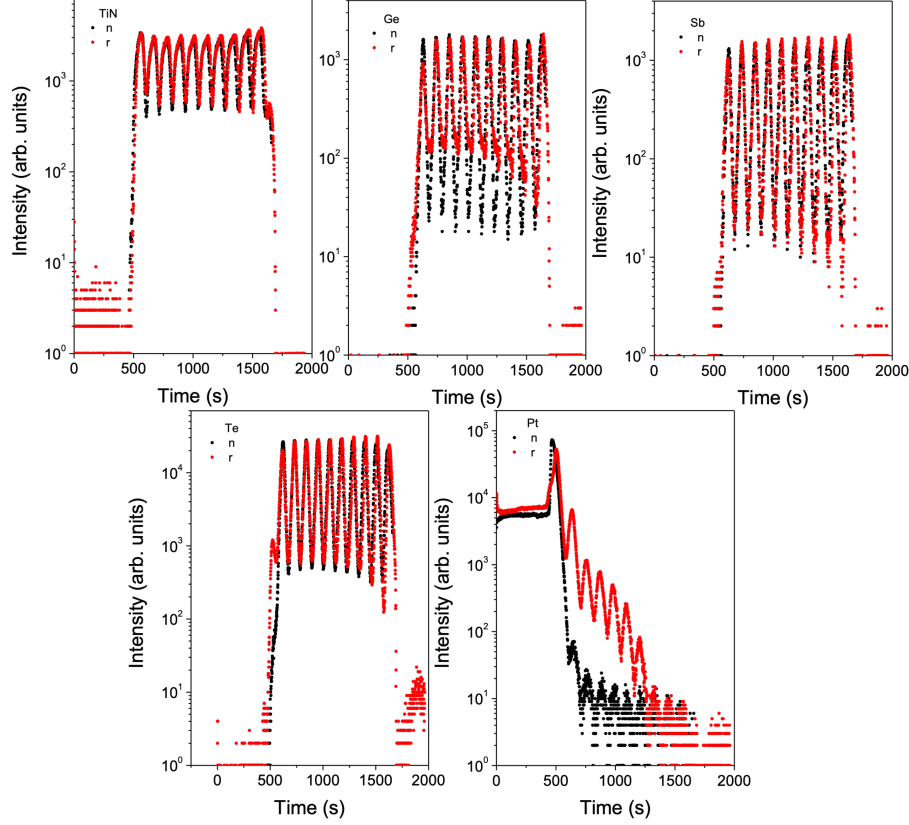


FIGURE 4.30 – Analyse ToF-SIMS réalisée sur des échantillons PT10 ( $[\text{GST}+\text{Ge}45\% \text{ 10nm}/\text{TiN 10nm}] \times 10$ ). En noir ( $n$ ) est représenté le tracé pour un échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique. En rouge ( $r$ ) est représenté le tracé pour un échantillon après traitement thermique pendant la mesure MPTR.

#### 4.4.3 Résistance thermique de contact Ge-rich GST/TiN

En reprenant les résistances thermiques totales  $RTH$  identifiées précédemment (reportées sur la Fig. 4.27) et que nous reprenons la relation (4.3) en enlevant la contribution du SiN, nous sommes capables d'exprimer la résistance thermique  $R_{cell}$  d'une cellule unitaire de super-réseau. Celle-ci s'exprime telle que :

$$RTH = NR_{cell} + RCT \quad (4.18)$$

$$R_{cell} = \frac{e_{GeGST}}{k_{GeGST}} + \frac{e_{TiN}}{k_{TiN}} + 2 \cdot RTC_{GeGST/TiN} \quad (4.19)$$

$$RCT = RTC_{Pt/TiN} + RTC_{TiN/SiN} + RTC_{SiN/Si} \quad (4.20)$$

Nous remarquons qu'à partir de la relation (4.18), il est possible d'effectuer une régression linéaire selon  $N$  et ainsi identifier les paramètres  $R_{cell}$  et  $RCT$ . Les résultats de l'identification de ces deux paramètres sont respectivement reportés sur la Fig. 4.32 et sur la Fig. 4.33.

Nous pouvons remarquer que la  $RCT$  identifiée est encore une fois inférieure à des valeurs obtenues dans de

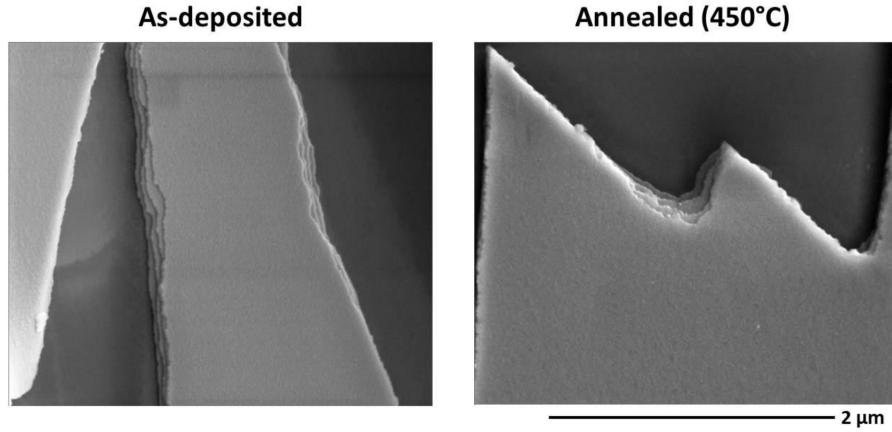


FIGURE 4.31 – Clichés MEB de l'échantillon PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5). À gauche l'échantillon neuf et à droite l'échantillon après traitement thermique.

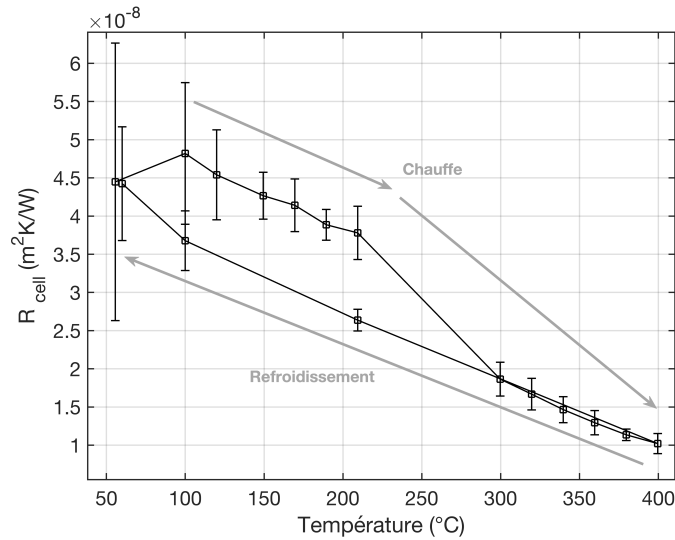


FIGURE 4.32 – Résistance thermique  $R_{cell}$  d'une cellule unitaire de super-réseau GeGST/TiN calculée par régression linéaire à partir de la relation (4.18).

précédents travaux [57]. Ce résultat est similaire à ceux observés pour les super-réseaux de GeGST/GST du lot 1, ceci s'explique encore une fois par la présence d'une couche de TiN entre le Pt et le GeGST qui permet de grandement réduire la valeur de la somme des résistances thermiques d'interface entre les couches « sandwich ». À partir de  $R_{cell}$  représentée en Fig. 4.32 et de la relation (4.19), nous pouvons calculer  $RTC_{GGST/TiN}$  en retirant la contribution des couches de GeGST et de TiN elles-mêmes. Les paramètres utilisés pour le calcul de  $R_{cell}$  sont reportés dans le Tableau 4.7 et les résultats sont reportés en Fig. 4.34.

	Formule	Ref.
$k_{GeGST}(T)$	phase amorphe : 0,29	[57]
	transition de phase : $3,4e^{-3}T - 0,3228$	
	phase cristalline : 0,76	
$k_{TiN}(T)$	$4T^{0,29}$	[171]

TABLE 4.7 – Conductivité thermique du GeGST et du TiN utilisée pour le calcul de  $RTC_{GGST/TiN}$ .

La valeur théorique de  $RTC_{GeGST/TiN}$  a également été calculée par DMM et reportée sur la Fig. 4.34 pour les

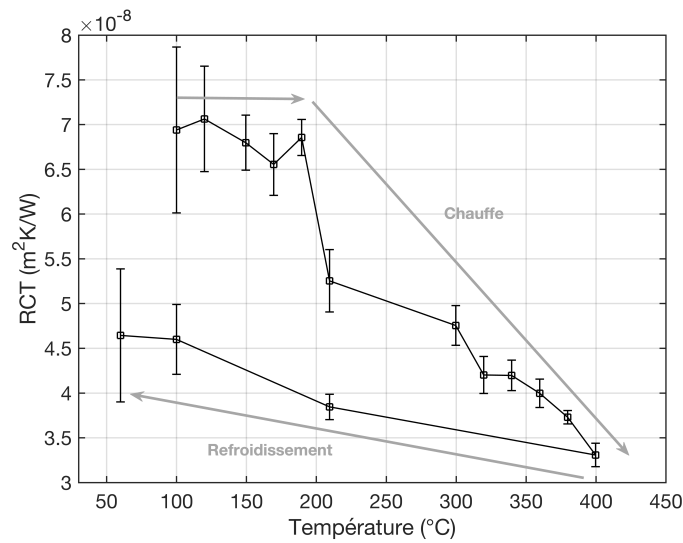


FIGURE 4.33 – Somme des résistances thermiques d’interface  $RCT$  des couches environnantes au super-réseau calculée par régression linéaire à partir de la relation (4.18).

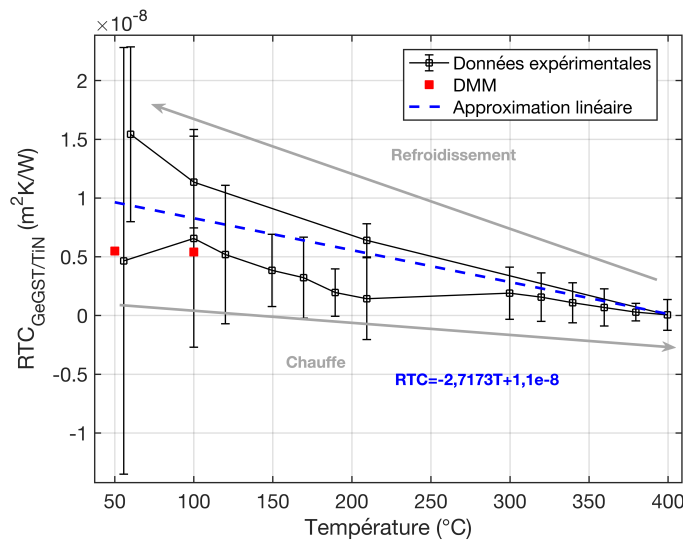


FIGURE 4.34 – Résistance thermique d’interface  $RTC_{GeGST/TiN}$  entre le GeGST et le TiN en fonction de la température calculée à partir de la relation (4.19) en utilisant les paramètres reportés dans le Tableau 4.7.

premiers points en température. Les paramètres utilisés pour la DMM (c.f. sous-section 3.6.1) sont reportés dans le Tableau 4.8 [138, 172, 173]. La valeur théorique à basse température concorde avec les valeurs expérimentales. Cependant, à haute température, bien qu’elles n’aient pas été reportées, les valeurs théoriques ne sont plus en adéquation avec les valeurs expérimentales. Ceci peut s’expliquer par une augmentation de la vitesse des phonons lors de la réorganisation de la matière vers sa structure cristalline [174]. Théoriquement, une augmentation de la vitesse des phonons se traduit par une décroissance de la résistance thermique d’interface. Nous pouvons également remarquer, compte tenu des barres d’erreurs, que  $RTC_{GeGST/TiN}$  décrit un comportement linéaire pour lequel sa valeur tend vers 0 à haute température. Ce comportement linéaire peut être exprimé tel que  $RCT \approx 2,7173T + 1,1 \times 10^{-8}$ . Le comportement peut être considéré comme linéaire car aucune dégradation des interfaces n’est observable lors de la chauffe (c.f. sous-section 4.4.2), il n’y a donc aucune raison qu’après refroidissement la valeur de  $RTC_{GeGST/TiN}$  soit très différente de celle avant traitement thermique.

	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)	$\Theta_{D_{th}}$ (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$M_{moy}$ (g/mol)
GeGST	3600	2530	2530	6400	110
TiN	10221	5110	580	5210	61,87

TABLE 4.8 – Paramètres du GeGST et du TiN utilisés pour le calcul théorique de  $RCT_{GeGST/TiN}$  par DMM [138, 172, 173].

## 4.5 Caractérisation thermique du SiN par PPTR

Les échantillons composés d'un dépôt de SiN ont été caractérisés par la méthode PPTR couplée à une méthode inverse Bayésienne. Le but étant de déterminer les deux premières résistances d'interface entre les couches ainsi que la conductivité du dépôt lui-même, nous avons calculé les valeurs théoriques de ces derniers afin de nous en servir comme informations à priori pour de l'algorithme de Metropolis-Hastings.

### 4.5.1 Valeurs théoriques

#### Résistances thermiques de contact théoriques

Les valeurs théoriques des résistances thermiques d'interface ont été calculées par DMM (c.f. sous-section 3.6.1). Les paramètres utilisés [172, 173, 175, 176] sont reportés dans le Tableau 4.9 et les résultats sont eux reportés dans le Tableau 4.10. Les écarts types des valeurs théoriques ont été calculés en admettant une variation de 10% des vitesses des phonons.

	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)	$\Theta_{D_{th}}$ (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$M_{moy}$ (g/mol)
Pt	4171	1750	225	21350	195,1
TiN	10221	5110	580	5210	61,87
SiN	9100	5200	637	2290	140,28
Si	8480	5860	692	2322	28,08

TABLE 4.9 – Paramètres thermophysiques utilisés pour le calcul des résistances thermiques d'interface par DMM [176, 175, 172, 173].

$RTC_{Pt/TiN}$ (m <sup>2</sup> K/W)	$RTC_{TiN/SiN}$ (m <sup>2</sup> K/W)	$RTC_{SiN/Si}$ (m <sup>2</sup> K/W)
$(1,73 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	$(2,16 \pm 0,22) \times 10^{-9}$	$(1,74 \pm 0,05) \times 10^{-9}$

TABLE 4.10 – Résultats des calculs théoriques par DMM. Les écarts types ont été calculés en admettant une variation de 10% des vitesses des phonons.

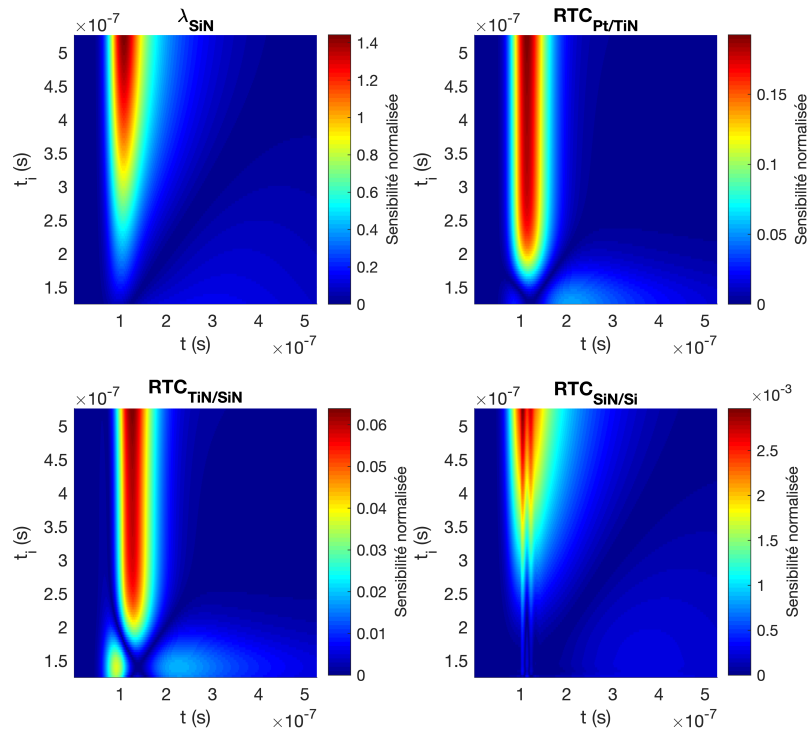
#### Conductivité minimale théorique

Quant à la conductivité thermique minimale du SiN, elle a été calculée par le modèle de Cahill-Pohl (c.f. sous-section 3.6.2). Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4.9 et la valeur de conductivité minimale identifiée est  $\lambda_{SiN_{min}} = 1,19 \pm 0,13$  W/m/K. L'incertitude a été calculée en faisant varier la vitesse des phonons de 10%.

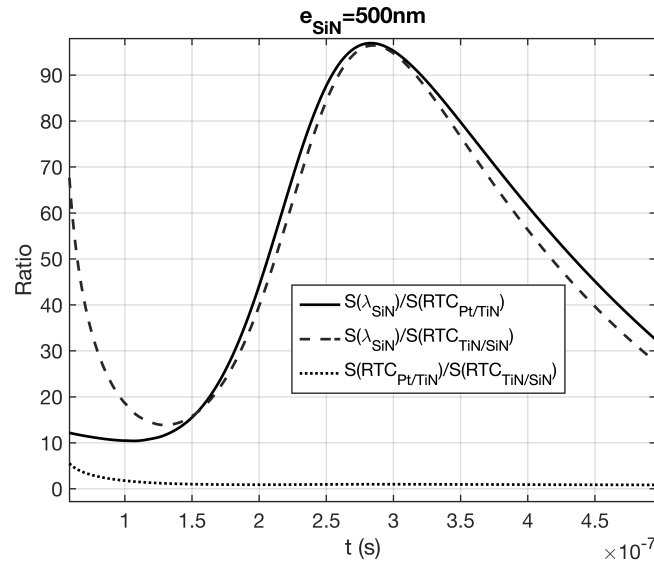
### 4.5.2 Réglages de la méthode inverse MCMC

Dans cette sous-section nous allons aborder les réglages utilisés pour la méthode MCMC ainsi que l'approche suivie pour la caractérisation thermique des échantillons possédant des dépôts d'épaisseurs différentes. Dans un premier temps une analyse de sensibilité optimisée est réalisée pour toutes les épaisseurs. Les résultats pour la

plus grande épaisseur (500 nm) sont reportés sur la Fig. 4.35 et les résultats pour la plus petite épaisseur (200 nm) sont reportés sur la Fig. 4.36.



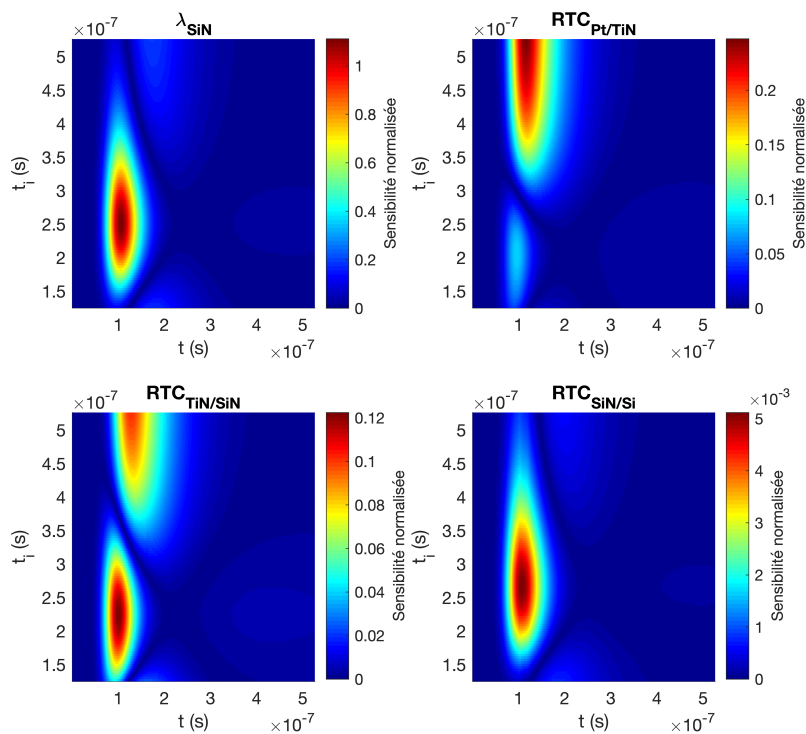
(a) Optimisation de la sensibilité aux paramètres. Nous remarquons l'apparition d'un optimum pour  $t_i \approx 5 \times 10^{-7}$  s.



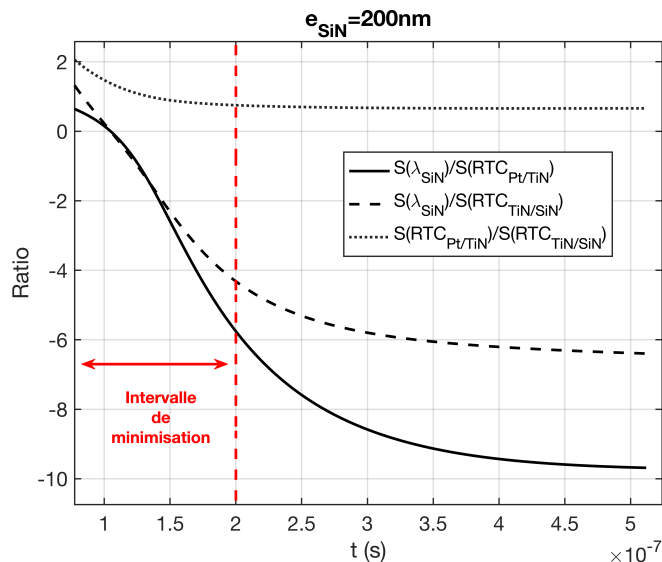
(b) Ratio des fonctions de sensibilités pour le temps optimal  $t_i \approx 5 \times 10^{-7}$  s.

FIGURE 4.35 – Étude de sensibilité optimisée pour l'échantillon composé d'un dépôt de SiN de 500 nm d'épaisseur.

En observant les Fig. 4.35 et 4.36, nous pouvons remarquer qu'en fonction de l'épaisseur du dépôt de SiN, le temps optimal de normalisation  $t_i$  varie fortement. En effet, pour une épaisseur de 500 nm la valeur optimale



(a) Optimisation de la sensibilité aux paramètres. Nous remarquons l'apparition d'un optimum pour  $t_i \approx 2,5 \times 10^{-7}$  s.



(b) Ratio des fonctions de sensibilités pour le temps optimal  $t_i \approx 2,5 \times 10^{-7}$  s.

FIGURE 4.36 – Étude de sensibilité optimisée pour l'échantillon composé d'un dépôt de SiN de 200 nm d'épaisseur.



	$\rho$	$C_p$	$k$	$e$
	kg/m <sup>3</sup>	J/K/kg	W/m/K	nm
Pt	21350	130	72	30
TiN	5210	6048	29	10
SiN	2290	800	1.19	[200-500]
Si	2322	695	135	$750 \times 10^3$

TABLE 4.11 – Paramètres thermophysiques des échantillons composés d’un dépôt de SiN, caractérisés par la méthode PPTR [1, 2, 3, 4, 5].

	A	B	$\mu$	$\sigma$
$\pi(\lambda_{SiN})$	$-\infty$	$+\infty$	0	$+\infty$
$\pi(RTC_{Pt/TiN})$	$-\infty$	$+\infty$	0	$+\infty$
$\pi(RTC_{TiN/SiN})$	$-\infty$	$+\infty$	0	$+\infty$
$\pi(RTC_{SiN/Si})$	$-\infty$	$+\infty$	1,74e-9	1,74e-10
$\pi(\Omega_i)$	$-\infty$	$+\infty$	$\Omega_i$	$0,05\Omega_i$

TABLE 4.12 – Réglages initiaux de la méthode MCMC utilisés pour pour la caractérisation thermique de l’échantillon composé du dépôt de SiN de 500 nm d’épaisseur.  $A$  et  $B$  sont les bornes inférieure et supérieure du paramètre,  $\mu$  est la moyenne,  $\sigma$  est l’écart type et  $\Omega_i$  fait référence aux paramètres du Tableau 4.11.

est  $t_i \approx 5 \times 10^{-7}$  s tandis que pour une épaisseur de 200 nm, la valeur optimale est  $t_i \approx 2,5 \times 10^{-7}$  s. En s’intéressant aux ratios des fonctions de sensibilités, nous pouvons remarquer que l’identification sera beaucoup plus aisée sur le dépôt de 500 nm de SiN étant donné que la dépendance linéaire des fonctions de sensibilité est beaucoup plus faible que dans le cas du dépôt de 200 nm d’épaisseur. Si nous observons le ratio entre  $S(RTC_{Pt/TiN})$  et  $S(RTC_{TiN/SiN})$  nous observons que la zone où les fonctions sont linéairement indépendantes est petite, ce qui pourrait potentiellement poser problème. Pour pallier à ce problème, nous avons décidé de n’effectuer l’optimisation à l’aide de la fonction objective que sur la zone où les fonctions de sensibilités ont une indépendance linéaire maximale. Par exemple, pour l’échantillon avec un dépôt de 200 nm de SiN, la minimisation ne sera pas appliquée après environ  $2 \times 10^{-7}$ s (c.f. Fig. 4.36 b ).

Maintenant que nous avons optimisé notre normalisation, il est temps de s’intéresser aux réglages du modèles et de la méthode MCMC. Dans un premier temps, les constantes thermophysiques des couches du problème sont reportées Tableau 4.11 [1, 2, 3, 4, 5]. Afin de prendre en compte l’incertitude sur ces derniers, lors de la méthode MCMC, les constantes ont été considérées connues à 5% près (c.f. exemple sous-section 3.5.6). Cependant, il est très important de noter que les constantes reportées dans le Tableau 4.11 n’ont été autorisées à varier que pour l’échantillon de 500 nm de SiN. Pour les plus petites épaisseurs, les nouvelles constantes identifiées à l’aide de l’échantillon de 500 nm ont été reprises et considérées ensuite comme connues, et donc fixées. De plus, afin de limiter la corrélation des paramètres recherchés ( $\lambda_{SiN}$ ,  $RTC_{Pt/TiN}$ ,  $RTC_{TiN/SiN}$ ) pour les petites épaisseurs, les paramètres recherchés identifiés pour les échantillons les plus épais sont ensuite repris comme a priori pour les plus petites épaisseurs. Les réglages de départ pour les paramètres recherchés et pour l’échantillon de 500 nm d’épaisseur sont reportés dans le Tableau 4.12. Nous ne voulions pas prendre le risque de trop guider la méthode, ainsi, aucune moyenne et aucun écart type n’a été renseigné au départ pour les paramètres que nous essayons d’estimer. Les valeurs théoriques calculées précédemment ont tout de même servi de point de départ. La valeur théorique du paramètre  $RTC_{SiN/Si}$  est proche de celle de la littérature [177, 178], c’est pourquoi ce paramètre a reçu des a priori plus fort que les autres. Toutefois, une bonne connaissance des paramètres n’est pas cruciale car notre modèle y est peu sensible et les espèces chimiques étant assez proches, la valeur réelle ne devrait pas être très différente de celle théorique.

	$\lambda_{SiN}$	$RTC_{Pt/TiN}$	$RTC_{TiN/SiN}$	$RTC_{SiN/Si}$
	W/m/K	m <sup>2</sup> K/W	m <sup>2</sup> K/W	m <sup>2</sup> K/W
500 nm	1,12±0,02	(7,80±1,20).10 <sup>-8</sup>	(4,01±1,69).10 <sup>-8</sup>	1,74.10 <sup>-9</sup>
400 nm	1,18±0,01	(10,08±0,69).10 <sup>-8</sup>	(3,86±0,78).10 <sup>-8</sup>	1,74.10 <sup>-9</sup>
300 nm	1,19±0,01	(10,61±0,69).10 <sup>-8</sup>	(2,65±0,67).10 <sup>-8</sup>	1,73.10 <sup>-9</sup>
200 nm	1,45±0,02	(9,1±0,93).10 <sup>-8</sup>	(3,65±0,40).10 <sup>-8</sup>	1,73.10 <sup>-9</sup>

TABLE 4.13 – Paramètres expérimentaux identifiés par méthode MCMC pour les échantillons de SiN.

### 4.5.3 Résultats

L'identification a été réalisée en tirant 30 000 échantillons pour chacune des épaisseurs. Les résultats de toutes les identifications sont reportés dans le Tableau 4.13 et les données expérimentales sont reportées auprès des fit optimaux sur la Fig. 4.37. Les informations supplémentaires pour l'échantillon le plus épais sont reportées sur la Fig. 4.38 (chaines de Markov), sur la Fig. 4.39 (densités) et sur la Fig. 4.40 (nuages de point). Les nuages de points reportés sont seulement ceux des paramètres supposés inconnus, autrement il y aurait trop de combinaisons à représenter (105 précisément).

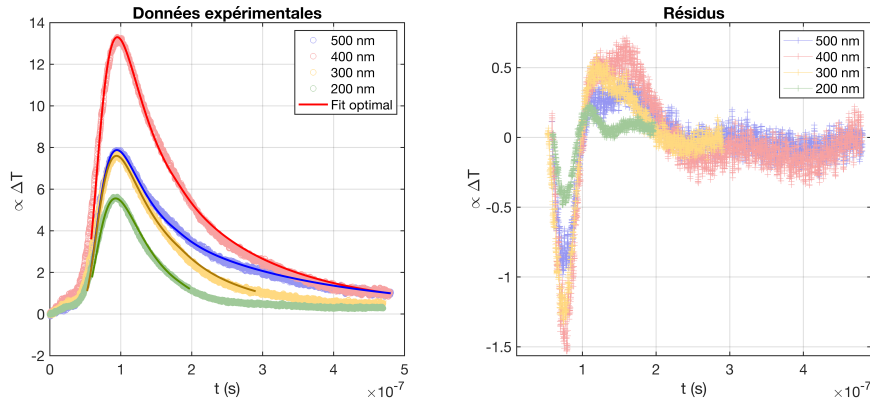


FIGURE 4.37 – Données expérimentales et fit optimaux pour la caractérisation thermique d'échantillons composés de dépôts de SiN par la méthode PPTR.

Nous pouvons remarquer sur la Fig. 4.37 que les résidus indiquent un biais non négligeable lors de l'identification et surtout au début du signal. Cette perturbation est probablement due soit à un signal parasite dont nous n'avons toujours pas trouvé l'origine ou à une connaissance trop imprécise des paramètres du détecteur. Il est également possible que ce soit une combinaison des deux. En effet, si nous prêtons attention au début des thermogrammes, nous pouvons voir un comportement linéaire avant la montée en température soudaine liée à l'impulsion d'excitation. Ce comportement linéaire est toujours de source inconnue. Concernant les paramètres du détecteur, notre modèle étant très sensible à ces derniers, une mauvaise connaissance de leurs valeurs à quelques pour-cents près peut avoir des conséquences non négligeables sur l'identification. La modélisation du détecteur est sûrement un peu trop imprécise aux temps très courts (c.f. Fig. 3.15). C'est d'ailleurs pourquoi, durant notre méthode MCMC, il a été impossible de les laisser varier même très légèrement. Le modèle est si sensible à ces paramètres qu'ils influent sur tous les autres. Les deux derniers points abordés, concernant l'amélioration de nos mesures, sont des verrous importants pour des travaux futurs et seront évoqués avec un peu plus de détail dans la section 5 (Conclusion générale et perspectives). Tout de même, en utilisant une moyenne pondérée nous avons pu montrer que  $\lambda_{SiN} = 1,23 \pm 0,16$  W/m/K,  $RTC_{Pt/TiN} = (9,66 \pm 1,23) \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W et  $RTC_{TiN/SiN} = (3,47 \pm 0,61) \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W. La conductivité du SiN identifiée est proche de sa valeur théorique, ce résultat n'est pas surprenant étant donné que le modèle de Cahill-Pohl est précis pour les matériaux denses et complètement amorphes, ce qui est le cas du SiN. Cependant, les résistances thermiques

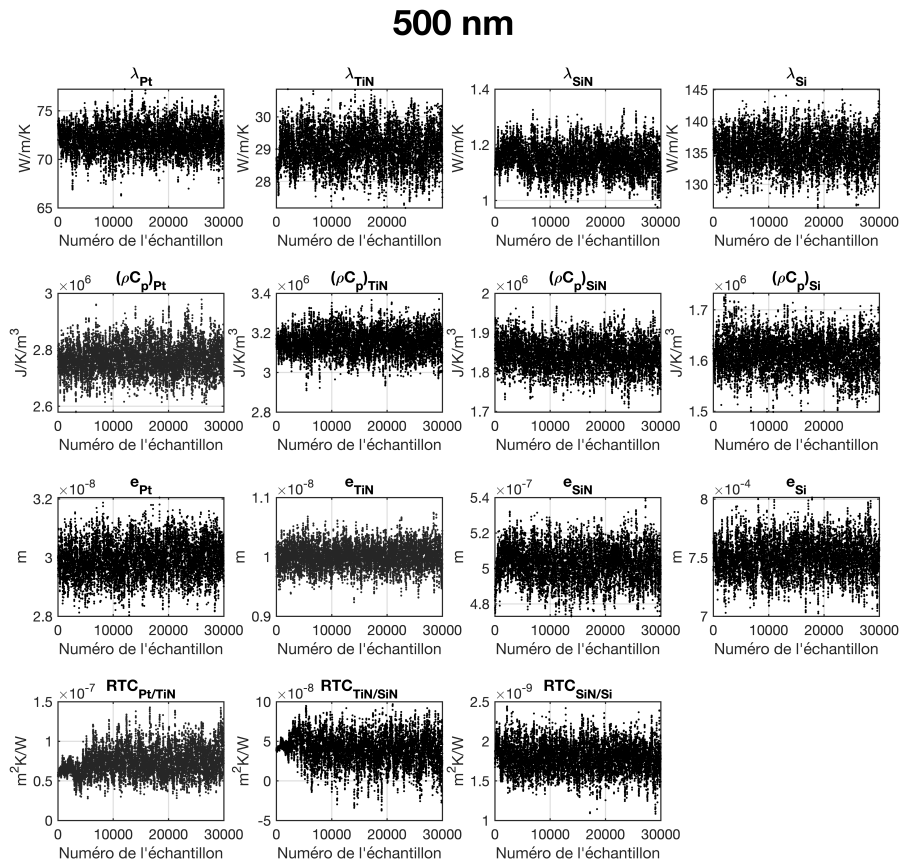


FIGURE 4.38 – Chaines de Markov pour le dépôt de 500 nm de SiN.

de contact sont éloignées de leurs valeurs théoriques. Ceci peut s'expliquer par une mauvaise adhésion chimique des espèces non prise en compte par la DMM et le fait que la DMM considère un arrangement cristallin des atomes. Hors, ce n'est pas le cas pour le SiN qui est lui amorphe. Ainsi, les phonons sont freinés, ce qui provoque une augmentation de la résistance thermique d'interface.

Toutefois, l'allure des nuages de points (Fig. 4.40) et des chaines de Markov (Fig. 4.38), malgré un biais dans l'identification, semblent suggérer qu'un minimum global unique a été atteint et, qu'en dépit d'un modèle biaisé, les valeurs identifiées semblent plausibles et en concordance avec d'autres travaux. En effet, en s'attardant sur la Fig. 4.40, nous pouvons voir que les nuages de points ne décrivent aucune tendance linéaire ou bien très faible dans le cas de  $RTC_{Pt/TiN}/RTC_{TiN/SiN}$ . Ceci témoigne du fait que les paramètres ne sont pas corrélés et que les fonctions de sensibilité sont bien linéairement indépendantes. La Fig. 4.38, montre elle, qu'une position d'équilibre a été atteinte. En tenant compte de l'indépendance linéaire des fonctions de sensibilités, cette position d'équilibre semble bien être un minimum global unique. Finalement, la Fig. 4.39 illustre le fait que les paramètres que nous supposons connus ne sont en fait pas les paramètres optimaux pour minimiser l'écart entre le modèle et les données expérimentales, surtout dans le cas de  $(\rho C_p)_{SiN}$  et de  $e_{SiN}$ . Cette différence au niveau de la valeur des paramètres peut s'expliquer soit par une mauvaise connaissance des paramètres expérimentaux, soit par le biais observé sur la Fig. 4.37 que l'algorithme essaie de corriger.

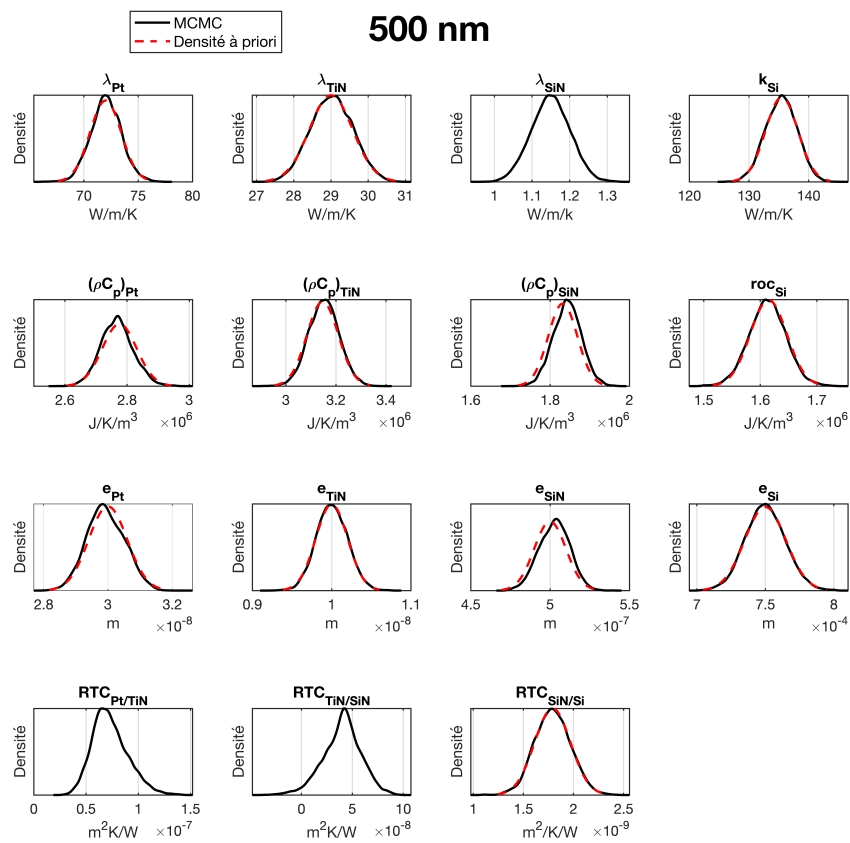


FIGURE 4.39 – Répartition des échantillons sous forme de densité pour le dépôt de 500 nm de SiN.

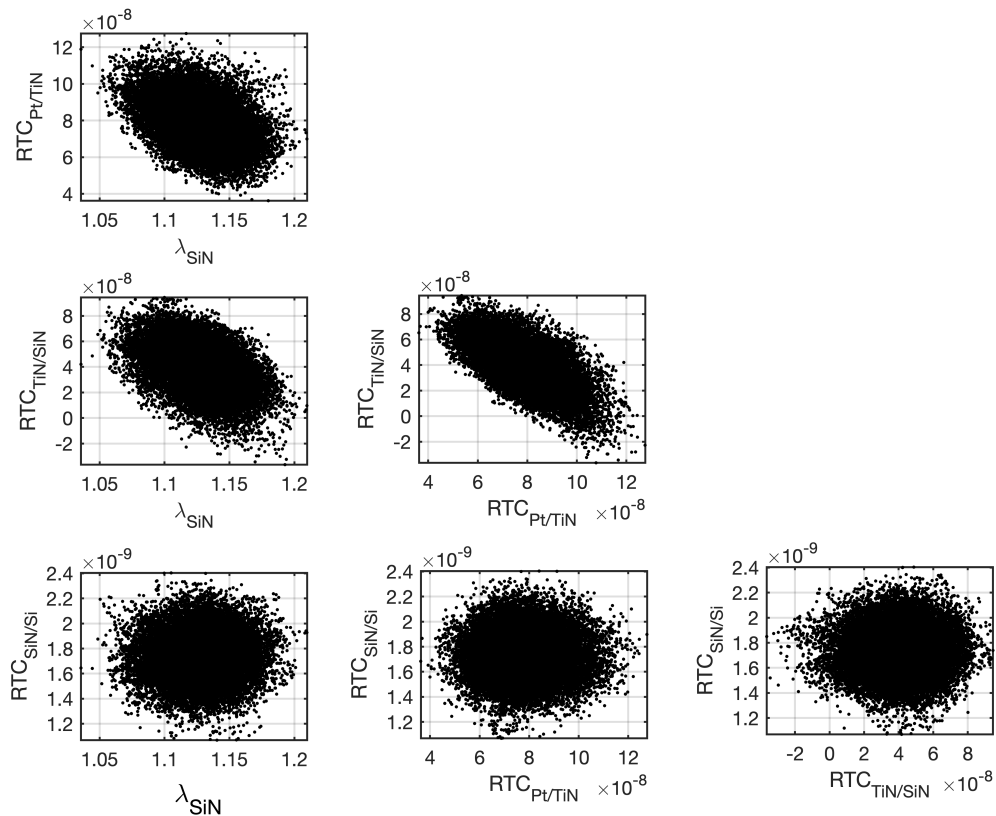


FIGURE 4.40 – Nuages de point pour le dépôt de 500 nm de SiN.

## 4.6 Conclusion

Durant ce chapitre, la caractérisation thermique de super-réseaux de GeGST/GST, par la méthode MPTR, nous a permis de mettre en avant l'intérêt d'une telle association de couche. En effet, ce type de super-réseau permet d'obtenir une résistance thermique supérieure à celle du GeGST ou du GST seuls. De ce fait, le confinement de la chaleur sera meilleur dans le dispositif PCRAM. Il a également été possible, à l'aide d'un deuxième lot de super-réseaux de GeGST/GST composés de différentes tailles de couches composant les cellules unitaires, de mettre en évidence une relation entre la rampe de température en °C/min, l'épaisseur de couches et la température de cristallisation. Nous avons pu montrer que diminuer l'épaisseur des couches augmente l'énergie d'activation nécessaire à la cristallisation, tandis qu'augmenter la rampe de température provoque une diminution de l'énergie d'activation nécessaire à la cristallisation. La dégradation des interfaces entre les couches a également été observée à l'aide d'une analyse structurale des échantillons par diverses techniques. Cette dégénérescence des interfaces en interphases peut être au détriment du bon fonctionnement des PCRAM.

Nous avons également pu caractériser des super-réseaux cette fois-ci composés de GeGST/TiN par la méthode MPTR. À la suite de cette caractérisation, la résistance d'interface entre le GeGST et le TiN a été déterminée. Cette résistance thermique d'interface est un paramètre crucial dans le développement des PCRAM et plus particulièrement lors de l'optimisation énergétique de ces dernières. En effet, le TiN est souvent le matériau utilisé pour l'élément chauffant en contact avec le matériau à changement de phase (le GeGST dans notre cas). Une résistance thermique d'interface la plus faible possible permet une chauffe la plus efficace possible.

Finalement, nous avons pu caractériser, par la méthode PPTR, des échantillons composés d'un dépôt de SiN et ayant été fabriqués dans le but de caractériser les résistances thermiques d'interface entre le Pt, le TiN et le SiN qui sont des matériaux présents dans tous les échantillons modèles que nous avons pu caractériser. Lors de la caractérisation thermique de ces échantillons, nous avons pu développer une méthode inverse permettant

d'introduire des informations a priori à l'aide de calculs théoriques tout en incorporant des incertitudes sur les paramètres connus. Nous avons également pu soulever un biais dans notre modèle, signe que des perspectives d'améliorations futures sont présentes. Cependant, les indicateurs de qualité de la méthode inverse, ainsi que les résultats acquis pour les différentes épaisseurs, laissent présager que de la conductivité thermique du SiN et les résistances thermiques d'interface identifiées sont des valeurs plausibles. Ces résultats encourageants sont le signe que la méthode PPTR mérite d'être plus amplement développée et améliorée à l'aide d'un matériel permettant de travailler sur une gamme de fréquences encore plus élevées.

## Nomenclature

$e$	Épaisseur des couches du super-réseau [m]	$\rho$	Masse volumique [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]
$k$	Conductivité thermique [ $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]	$\Theta_{D_{th}}$	Température de Debye théorique [K]
$M_{moy}$	Masse molaire moyenne [ $\text{g.mol}^{-1}$ ]		
$RTC$	Résistance thermique de contact [ $\text{m}^2\text{K.W}^{-1}$ ]		
$RCT$	Somme des résistances thermiques de contact [ $\text{m}^2\text{K.W}^{-1}$ ]		
$V_L$	Vitesse longitudinale des phonons [ $\text{m.s}^{-1}$ ]		
$V_T$	Vitesse transversale des phonons [ $\text{m.s}^{-1}$ ]		

## Abréviations

EDS	InfrarougeLa spectroscopie X à dispersion d'énergie
GST	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$
GeGST	Ge-rich $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ dopé au Ge)
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage
MET/TEM	Microscopie électronique en transmission
MPTR	Radiométrie photothermique modulée
PPTR	Radiométrie photothermique périodiquement pulsée
PRAM	Mémoire à changement de phase
RTC	Résistance thermique de contact
RTH	Résistance thermique
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol

# Chapitre 5

## Conclusion générale et perspectives

### 5.1 Conclusion générale

Cette étude porte sur la caractérisation thermique de matériaux à changement de phase pour l'innovation des mémoires à changement de phase non volatiles.

Dans le premier chapitre, les verrous technologiques majeurs concernant les PCRAM et leur implémentation dans l'industrie ont été abordés. Les PCRAM jouent un rôle crucial dans le stockage du volume de données sans cesse croissant lié au développement de l'industrie 4.0 et de l'essor grandissant de l'internet des objets. Le fonctionnement électronique et physique des PCRAM a été vu. Il a été montré que le fonctionnement de ces dernières est grandement dépendant de l'alliage utilisé et que de nombreux alliages ont été testés et caractérisés ces dernières années. À la fin de ce chapitre, l'accent a été mis sur la nécessité d'une bonne caractérisation thermique des PCM et des interfaces entre les composants présents dans les PCRAM. En effet, les problèmes persistants des PCRAM sont très souvent liés à des problèmes thermiques.

Dans le second chapitre, nous avons évoqué différentes méthodes expérimentales pour caractériser les couches minces. Deux d'entre elles ont été utilisées au cours de ces travaux de thèse, la radiométrie photothermique modulée et la radiométrie photothermique pulsée périodique. La première est une méthode mise au point pour le travail à basse fréquence et étant par conséquent particulièrement adaptée à la mesure de résistances thermiques de dépôts. La seconde est une méthode fonctionnant à haute fréquence et ayant pour objectif d'être sensible aux résistances thermiques de contact entre les couches. Une description exhaustive de chacune des méthodes a été abordée ainsi que leurs limites. Des méthodes d'analyse structurale des échantillons ont également été abordées. En effet, afin d'avoir les mesures les plus complémentaires et complètes possibles, il est important de pouvoir observer les changements de la matière au niveau atomique en fonction de l'évolution de la température. Ceci est d'autant plus crucial car nous avons affaire à des matériaux à changement de phase et que, comme expliqué chapitre 1, les arrangements cristallins sont ce qui pilote la rétention de données et le stockage des données elles-mêmes.

Dans le troisième chapitre, nous avons abordé la modélisation des dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que les transferts de chaleur au sein des échantillons multicouches minces considérés pendant ce travail de thèse. Le formalisme utilisé est une combinaison de la méthode des transformées intégrales et de la méthode des quadripôles. Ces deux méthodes ont été explicitées en détail durant ce chapitre. Le modèle appliqué au dispositif de radiométrie photothermique modulée a été illustré à l'aide d'un exemple et ses limites ont été mises en avant. Pour la radiométrie photothermique pulsée périodique, il a été nécessaire de simuler des éléments du banc expérimental tel que la fonction de transfert du détecteur et de la source. En effet, à de telles fréquences, ces éléments ont un fort impact sur le signal expérimental final. Il est donc important de maîtriser la description de ces deux composants. Les limites de ce modèle ont également été abordées. Ensuite, le principe des méthodes



inverses, nécessaire à l'exploitation des données expérimentales, a été discuté. Leur philosophie, les bonnes pratiques à suivre et les limites ont été discutées. Différents algorithmes de minimisation pour l'optimisation paramétrique dans le cadre des méthodes inverses ont été évoqués et comparés. Il a été montré que, la méthode Bayésienne de Monte Carlo avec Chaines de Markov, et plus précisément l'algorithme de Metropolis-Hastings, est une méthode très efficace lorsque certains paramètres sont définis à une erreur près. Cet algorithme de minimisation permet également d'incorporer facilement des informations a priori sur les paramètres recherchés lors de la méthode inverse. La mise en place de certains a priori à l'aide de calculs théoriques a été détaillé à l'occasion, notamment pour la conductivité thermique des couches et les résistances thermiques d'interface entre celles-ci. Une grande partie de ce chapitre a également été consacrée à un test de robustesse permettant de comparer différents algorithmes de minimisation. Ce test de robustesse a également permis de mettre en avant une méthode de normalisation du signal expérimental innovante menant à une augmentation de nos sensibilités à certains paramètres. En plus d'être mise en avant, cette méthode de normalisation a également été mise à l'épreuve durant ce test de robustesse.

Finalement, dans le chapitre 4, les résultats expérimentaux suite à la caractérisation thermique de divers échantillons ont été présentés. Trois configurations d'échantillon différentes ont été étudiées, des échantillons multicouches dont le dépôt est une succession de couches de GeSbTe dopé au Ge et de couches de GeSbTe, des échantillons multicouches dont le dépôt est une succession de couches de GeSbTe dopé au Ge et de couches de TiN et des échantillons monocouches dont le dépôt est une couche de SiN. À la suite de la caractérisation thermique de ces échantillons, plusieurs résultats ont été mis en avant :

- Détermination de la conductivité thermique équivalente des dépôts de GGST/GST de la température ambiante à 450°C : de 0,3 W/m/K (phase amorphe) à 0,76 W/m/K (phase cristalline)
- Détermination de la résistance thermique d'interface entre GGST/GST pour la phase amorphe :  $RTC_{GGST/GST} = (1,39 \pm 0,16) \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$
- Détermination de la résistance thermique d'interface entre GGST/TiN de la température ambiante à 450°C :  $RTC_{GGST/TiN} = 2,7173T + 1,1 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$
- Détermination de la résistance thermique d'interface entre Pt/TiN à température ambiante :  $RTC_{Pt/TiN} = (9,66 \pm 1,23) \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$
- Mise en évidence de l'influence du budget thermique sur la dynamique de cristallisation : plus le budget thermique est faible, plus la température de cristallisation est faible et plus le budget thermique est élevée, plus la température de cristallisation est élevée
- Mise en évidence de l'influence des épaisseurs sur la dynamique de cristallisation : plus les épaisseurs sont importantes, plus la température de cristallisation est faible et plus les épaisseurs sont fines, plus la température de cristallisation est élevée
- Mise en évidence de l'influence d'une contrainte de compression sur la dynamique de cristallisation, décalant celle ci vers de plus hautes températures

## 5.2 Perspectives

Le travail de thèse présenté a permis de déterminer les valeurs expérimentales de certains paramètres n'ayant jamais été mesurés jusqu'à maintenant. Cependant, certaines zones d'ombre persistent.

### 5.2.1 Explorer davantage la caractérisation thermique des PCM

L'étude de la dynamique de cristallisation en fonction des budgets thermiques et des épaisseurs mériterait que plus de points expérimentaux en °C/min et plus d'épaisseurs soient acquis. Ceci permettrait de détecter d'éventuels comportements asymptotiques et plus de points de mesure permettraient peut être la mise en place d'un modèle empirique reliant la température de cristallisation à l'épaisseur et au budget thermique. Il en va de même pour l'étude des MLS de GGST/TiN, il aurait été intéressant de mesurer la résistance thermique totale jusqu'à 600°C afin d'avoir une idée précise du décalage en température de la cristallisation induit par la contrainte de compression. De plus, PPTR étant plus rapide que MPTR, il serait peut être judicieux d'essayer d'adapter le dispositif expérimental afin de pouvoir étudier les dynamiques de cristallisation. Ceci nécessiterait soit d'atteindre des temps de cristallisation de quelques dizaines de nanosecondes, soit d'utiliser un laser avec une impulsion plus courte et avec une fréquence de répétition plus élevée. Adapter le dispositif expérimental afin de satisfaire une de ces deux conditions est cependant loin d'être trivial.

### 5.2.2 Augmenter la fréquence de travail de la méthode PPTR

La méthode PPTR est une méthode adaptée pour les hautes fréquences et donc particulièrement adaptée à la détermination de résistances thermiques d'interface. Cependant, il est possible d'améliorer la précision lors de l'estimation de ces dernières de manière non négligeable en augmentant la vitesse de la mesure. En effet, si nous augmentons la fréquence à laquelle nous travaillons, alors nous pouvons sonder de plus petites épaisseurs. Sonder de plus petites épaisseurs nous permet d'être davantage sensible aux résistances thermiques d'interface. Afin d'améliorer la rapidité du dispositif expérimental, nous sommes en train d'essayer de développer un amplificateur pour nos détecteurs permettant d'atteindre une bande passante allant à 80-100 MHz. Nous nous sommes cependant aperçus qu'augmenter la bande passante du détecteur ne suffira pas à améliorer considérablement le contenu fréquentiel de nos signaux expérimentaux (et par conséquent sa rapidité non plus). En effet, si nous nous reportons à la Fig. 5.1, où sont reportées les transformées de Fourier de signaux expérimentaux acquis à l'aide de deux amplificateurs différents durant nos phases d'étalonnage, nous pouvons remarquer qu'augmenter la bande passante de notre amplificateur (de 10 MHz à 40-50MHz) n'est pas suffisant pour améliorer le contenu fréquentiel. Pour l'amplificateur ayant une fréquence de coupure de 40-50 MHz, il y a tout de même une augmentation de l'amplitude des hautes fréquences mais le signal semble quand même commencer à couper entre 10-20 MHz (tout comme le signal associé à l'amplificateur ayant une bande passante de 10MHz).

Ce comportement peut s'expliquer en s'attardant sur notre source d'excitation. En effet, si nous nous intéressons à la transformée Fourier de cette dernière (reportée sur la Fig. 5.2), il est possible d'observer que son contenu fréquentiel après 10-20 MHz s'appauvrit. Ainsi pour augmenter le contenu fréquentiel de nos signaux expérimentaux, il faut également augmenter le contenu fréquentiel de notre source d'excitation. En effet, l'échantillon que nous voulons caractériser est lui un filtre passe-bas (c.f. Fig. 5.3) sur lequel nous n'avons aucune influence puisque c'est ce que nous cherchons justement à caractériser. Il n'est donc possible d'influer que sur la source et le détecteur lui-même. Notre source actuelle dure environ 40 ns ce qui revient à 25 MHz dans l'espace fréquentiel, ce qui veut dire que pour avoir un contenu fréquentiel allant jusqu'à 100 MHz, il faudrait une source durant moins de 10 ns. En effet, si nous considérons une source d'excitation Gaussienne (dans un souci de simplicité pour la simulation), et que nous nous intéressons à sa FFT pour plusieurs durées d'impulsions, nous remarquons que diminuer la durée de l'impulsion augmente considérablement le contenu fréquentiel (c.f. Fig. 5.4). De la même manière, augmenter la fréquence de coupure de l'amplificateur du détecteur permet de beaucoup moins atténuer les hautes fréquences (c.f. Fig. 5.5).

Une amélioration de la rapidité du dispositif expérimental, en augmentant la fréquence de coupure de l'amplificateur et en réduisant la durée de l'impulsion, permet une nette amélioration de la sensibilité aux résistances thermiques d'interface comme illustré Fig. 5.6 pour l'échantillon de Pt/TiN/SiN. En plus d'augmenter les sensibilités, ceci permet de décaler légèrement les maximums aux sensibilités, facilitant ainsi l'identification par

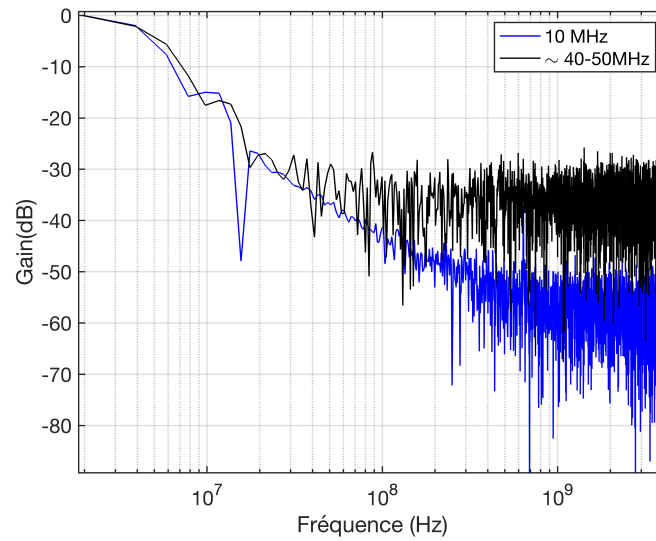


FIGURE 5.1 – Transformées de Fourier des signaux expérimentaux mesurés avec deux amplificateurs de signaux possédant des bandes passantes différentes. Les signaux ont été acquis sur un substrat de tungstène pur se comportant comme un milieu semi-infini.

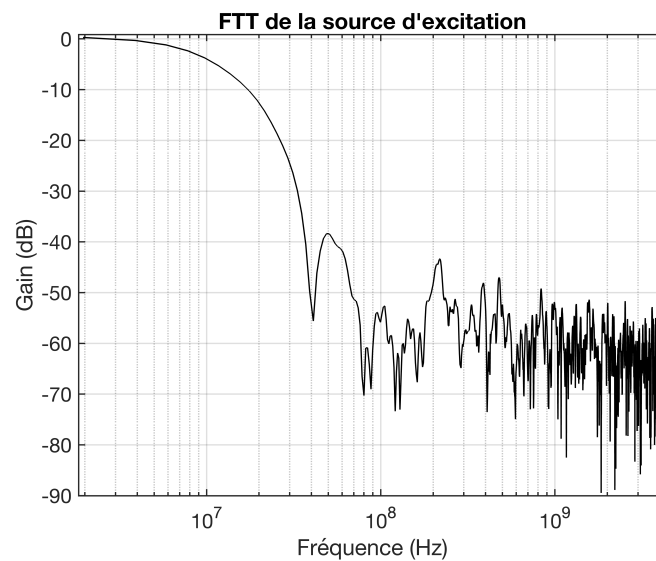


FIGURE 5.2 – Transformée de Fourier du signal expérimental correspondant à notre source d'excitation.

méthode inverse. En effet, pour une impulsion de 40 ns et une fréquence de coupure de 10 MHz, les sommets des fonctions de sensibilité à  $\lambda_{TiN}$  et à  $RTC_{Pt.TiN}$  sont décalés d'environ  $1 \times 10^{-8}$  s. Pour une impulsion de 10 ns et une fréquence de coupure de 100 MHz, ils sont décalés d'environ  $1.4 \times 10^{-8}$  s.

Les avancées sur le détecteur sont prometteuses, nous arrivons désormais à atteindre 40-50 MHz de fréquence de coupure tout en gardant un gain convenable. Un autre avantage non négligeable lié à l'augmentation de la bande passante de l'amplificateur du détecteur est une diminution de la sensibilité du modèle aux paramètres de ce dernier. Ainsi, une augmentation de la bande passante pourrait mener à la réduction du biais aux temps courts, comme observé lors de la caractérisation des échantillons de SiN. Cependant, il reste un travail conséquent sur la mise au point de source d'excitation de 10 ns de durée sans sacrifier trop de puissance. Auquel cas la perturbation thermique ne serait pas d'amplitude suffisante pour être détectée.

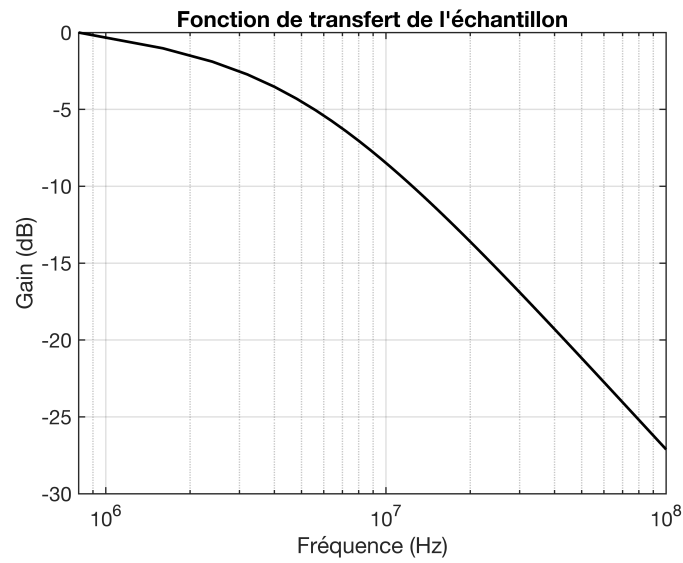


FIGURE 5.3 – Fonction de transfert de l'échantillon composé de Pt/TiN/Si utilisé comme exemple dans le manuscrit.

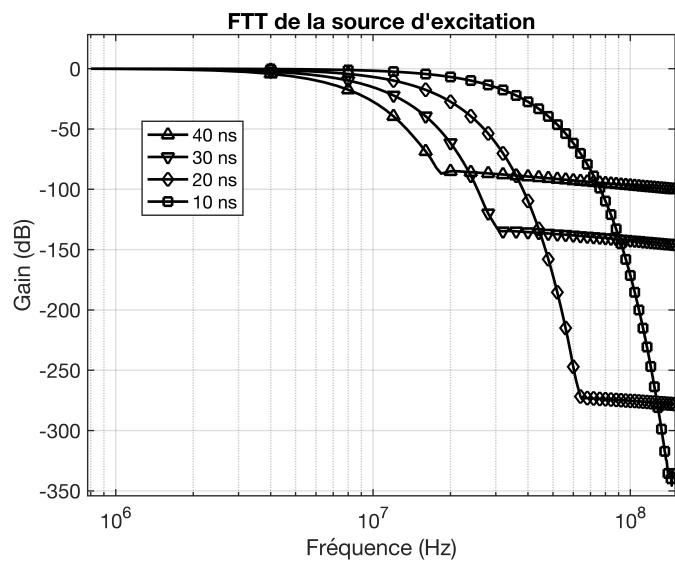


FIGURE 5.4 – Transformée de Fourier d'une source d'excitation Gaussienne pour différentes durées

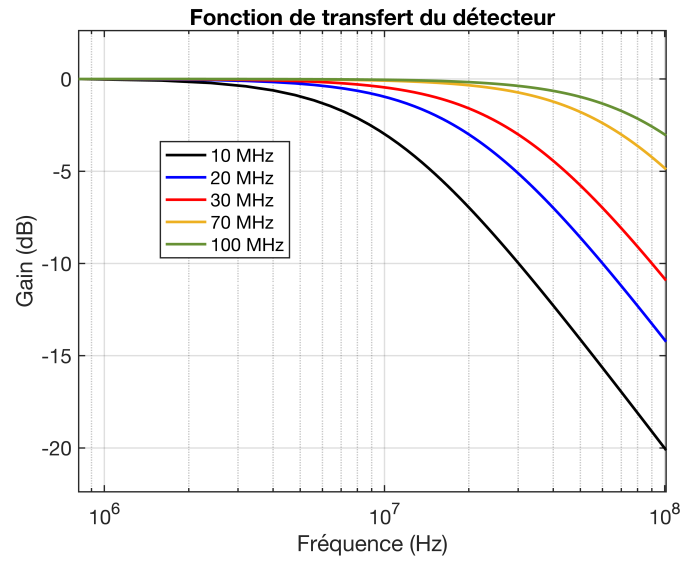


FIGURE 5.5 – Fonction de transfert du détecteur pour différentes fréquences de coupure.

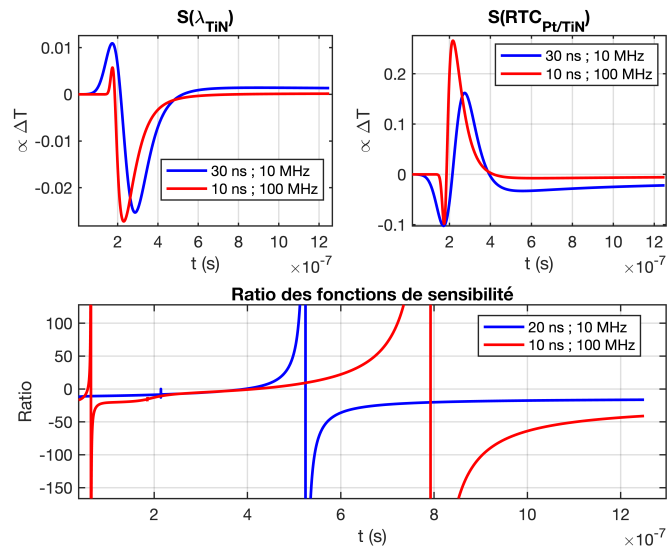


FIGURE 5.6 – Fonctions de sensibilités aux paramètres pour différentes fréquences de coupure de l’amplificateur du détecteur et différentes durées d’impulsion de la source d’excitation.

## Contributions scientifiques

### Publications (acceptées)

-Clément Chassain, Andrzej Kusiak, Kevin Krause, Marine Garcia, and Jean-Luc Battaglia. "Bayesian estimation of thermal properties using periodically pulsed photothermal radiometry : A focus on interfacial thermal resistances between layers." *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 17, no. 2 (2023) : 2200328.

-Andrzej Kusiak, Clément Chassain, Alejandro Mateos Canseco, Kanka Ghosh, Marie-Claire Cyrille, Anna Lisa Serra, Gabriele Navarro, Mathieu Bernard, Nguyet-Phuong Tran, and Jean-Luc Battaglia. "Temperature-Dependent Thermal Conductivity and Interfacial Resistance of Ge-Rich Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films and Multilayers." *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 16, no. 4 (2022) : 2100507.

-Battaglia, Jean-Luc, Clément Chassain, and Emmanuel Ruffio. "Accurate and fast evaluation of orthotropic thermal diffusivity within a membrane : A theoretical approach." *Journal of Applied Physics* 127, no. 24 (2020) : 245110.

### Publications (en cours de relecture)

-Clément Chassain, Andrzej Kusiak, Cécile Gaborieau, Yannick Anguy, Marie-Claire Cyrille, Nguyet-Phuong Tran, Chiara Sabbione, Claudia Wiemer, Alessio Lamperti, and Jean-Luc Battaglia. "Film thicknesses influence on the interfacial thermal resistances within Ge-rich Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>/Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> multi-layers." *Journal of Applied Physics (JAP)* (2023) .

-Clément Chassain, Andrzej Kusiak, Cécile Gaborieau, Yannick Anguy, Marie-Claire Cyrille, Nguyet-Phuong Tran, Chiara Sabbione, and Jean-Luc Battaglia. "Thermal characterization of Ge-rich GST/TiN thin multilayers for phase change memories." *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* (2023).

### Communications avec comité de lecture, actes :

-Chassain Clément, Kusiak Andrzej, Cyrille Marie-Claire, Tran Nguyet-Phuong, Sabbione Chiara, Wiemer Claudia, Lamperti Alessio, Battaglia Jean-Luc. "Caractérisation thermique de matériaux chalcogénides à changement de phase multicouches". *SFT2023*

-Chassain Clément, Kusiak Andrzej, Battaglia Jean-Luc. "Estimation bayésienne des paramètres thermiques de films minces par radiométrie photothermique pulsée périodique en face avant (FF-PPTR)". *SFT2022*

-Battaglia Jean-Luc, Kanka Gosh, Chassain Clément, Kusiak Andrzej, Noé Pierre, Orlande Helcio. "The GeTe thermal conductivity, from experimental measurement to DFT simulation." *Computation Heat Transfer conference, CHT-21, Rio de Janeiro, Brazil*

### Séminaires et conférences

-Chassain Clément, Kusiak Andrzej, Cyrille Marie-Claire, Tran Nguyet-Phuong, Sabbione Chiara, Wiemer Claudia, Lamperti Alessio, Battaglia Jean-Luc. "Caractérisation thermique de matériaux chalcogénides à changement de phase multicouches". *SFT2023*

-Chassain Clément, Kusiak Andrzej, Battaglia Jean-Luc. "Estimation bayésienne des paramètres thermiques de films minces par radiométrie photothermique pulsée périodique en face avant (FF-PPTR)". *SFT2022*

-Chassain Clément, Kusiak Andrzej, Cyrille Marie-Claire, Battaglia Jean-Luc. "Bayesian estimation of thin films thermal parameters using the periodically pulsed photothermal radiometry, a focus on thermal interface resistances between layers". *Beforehand symposium 2022, Rome*



# Bibliographie

- [1] Wolfgang SM Werner, Kathrin Glantschnig, and Claudia Ambrosch-Draxl. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38(4) :1013–1092, 2009.
- [2] Hossein Ftouni, Christophe Blanc, Dimitri Tainoff, Andrew D Fefferman, Martial Defoort, Kunal J Lulla, Jacques Richard, Eddy Collin, and Olivier Bourgeois. Thermal conductivity of silicon nitride membranes is not sensitive to stress. *Physical Review B*, 92(12) :125439, 2015.
- [3] Malcolm W Chase and National Information Standards Organization (US). *NIST-JANAF thermochemical tables*, volume 9. American Chemical Society Washington, DC, 1998.
- [4] William M Haynes, David R Lide, and Thomas J Bruno. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2016.
- [5] Tetsuya Baba, Kazuko Ishikawa, Takashi Yagi, and Naoyuki Taketoshi. Measurements of thermophysical property of thin films by light pulse heating thermoreflectance methods. *arXiv preprint arXiv :0709.1845*, 2007.
- [6] Personal message from bill mclean president, ic insights.
- [7] Livio Baldi, Roberto Bez, Bernard Bechevet, Claude Chappert, Jos van Haaren, Yves Samson, and David Wright. Imst white book. Technical report, Technical report, Innovative Mass Storage Technologie, 2004.
- [8] Scott W Fong, Christopher M Neumann, and H-S Philip Wong. Phase-change memory-towards a storage-class memory. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 64(11) :4374–4385, 2017.
- [9] Anna Lisa Serra. *Nouvelle génération de mémoire à changement de phase non volatile pour des applications à très basse consommation*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2021.
- [10] Bogdan Govoreanu, Augusto Redolfi, Leqi Zhang, Christoph Adelman, M Popovici, Sergiu Clima, Hubert Hody, Vasile Paraschiv, IP Radu, Alexis Franquet, et al. Vacancy-modulated conductive oxide resistive RAM (VMCO-RRAM) : An area-scalable switching current, self-compliant, highly nonlinear and wide on/off-window resistive switching cell. In *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*, pages 10–2. IEEE, 2013.
- [11] HL Lung, YH Ho, Y Zhu, WC Chien, S Kim, W Kim, HY Cheng, A Ray, M Brightsky, R Bruce, et al. A novel low power phase change memory using inter-granular switching. In *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology*, pages 1–2. IEEE, 2016.
- [12] Janusz J Nowak, Ray P Robertazzi, Jonathan Z Sun, Guohan Hu, Jeong-Heon Park, JungHyuk Lee, Anthony J Annunziata, Gen P Lauer, Raman Kothandaraman, Eugene J O’Sullivan, et al. Dependence of voltage and size on write error rates in spin-transfer torque magnetic random-access memory. *IEEE Magnetism Letters*, 7 :1–4, 2016.
- [13] Paola Zuliani, Enrico Varesi, Elisabetta Palumbo, Massimo Borghi, Innocenzo Tortorelli, Davide Erbetta, Giovanna Dalla Libera, Nicola Pessina, Anna Gandolfo, Carlo Prelini, et al. Overcoming temperature



limitations in phase change memories with optimized  $Ge_xSb_yTe_z$ . *IEEE transactions on electron devices*, 60(12) :4020–4026, 2013.

- [14] C David Wright, Yanwei Liu, Krisztian I Kohary, Mustafa M Aziz, and Robert J Hicken. Arithmetic and biologically-inspired computing using phase-change materials. *Advanced Materials*, 23(30) :3408–3413, 2011.
- [15] C David Wright, Peiman Hosseini, and Jorge A Vazquez Diosdado. Beyond von-neumann computing with nanoscale phase-change memory devices. *Advanced Functional Materials*, 23(18) :2248–2254, 2013.
- [16] Y Yang, S Su, P Guo, and W Wang. Tech. dig.-int. electron devices meet., 2012.
- [17] Stefano Ambrogio, Nicola Ciochini, Mario Laudato, Valerio Milo, Agostino Pirovano, Paolo Fantini, and Daniele Ielmini. Unsupervised learning by spike timing dependent plasticity in phase change memory (pcm) synapses. *Frontiers in neuroscience*, 10 :56, 2016.
- [18] Alain Billard and Frédéric Perry. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M1654), 2005.
- [19] Martijn HR Lankhorst, Bas WSMM Ketelaars, and Robertus AM Wolters. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. *Nature materials*, 4(4) :347–352, 2005.
- [20] Agostino Pirovano, Andrea L Lacaita, Augusto Benvenuti, Fabio Pellizzer, and Roberto Bez. Electronic switching in phase-change memories. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 51(3) :452–459, 2004.
- [21] Simone Raoux, Feng Xiong, Matthias Wuttig, and Eric Pop. Phase change materials and phase change memory. *MRS bulletin*, 39(8) :703–710, 2014.
- [22] Wei Zhang, Riccardo Mazzarello, Matthias Wuttig, and Evan Ma. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing. *Nature Reviews Materials*, 4(3) :150–168, 2019.
- [23] Matthias Wuttig. Towards a universal memory? *Nature materials*, 4(4) :265–266, 2005.
- [24] Manuel Le Gallo and Abu Sebastian. An overview of phase-change memory device physics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 53(21) :213002, 2020.
- [25] Agostino Pirovano, Andrea Leonardo Lacaita, A Benvenuti, F Pellizzer, S Hudgens, and R Bez. Scaling analysis of phase-change memory technology. In *IEEE International Electron Devices Meeting 2003*, pages 29–6. IEEE, 2003.
- [26] Roberto Annunziata, P Zuliani, M Borghi, G De Sandre, L Scotti, C Prelini, M Tosi, I Tortorelli, and F Pellizzer. Phase change memory technology for embedded non volatile memory applications for 90nm and beyond. In *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 1–4. IEEE, 2009.
- [27] Scott Tyson, Guy Wicker, Tyler Lowrey, Stephen Hudgens, and Ken Hunt. Nonvolatile, high density, high performance phase-change memory. In *2000 IEEE Aerospace Conference. Proceedings (Cat. No. 00TH8484)*, volume 5, pages 385–390. IEEE, 2000.
- [28] Fabio Pellizzer, A Pirovano, Federica Ottogalli, M Magistretti, M Scaravaggi, Paola Zuliani, M Tosi, Augusto Benvenuti, P Besana, Sara Cadeo, et al. Novel/spl mu/trench phase-change memory cell for embedded and stand-alone non-volatile memory applications. In *Digest of Technical Papers. 2004 Symposium on VLSI Technology, 2004.*, pages 18–19. IEEE, 2004.
- [29] Bin Yu, Xuhui Sun, Sanghyun Ju, David B Janes, and M Meyyappan. Chalcogenide-nanowire-based phase change memory. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 7(4) :496–502, 2008.
- [30] Massimo Longo, Roberto Fallica, Claudia Wiemer, Olivier Salicio, Marco Fanciulli, Enzo Rotunno, and Laura Lazzarini. Metal organic chemical vapor deposition of phase change  $Ge_1Sb_2Te_4$  nanowires. *Nano letters*, 12(3) :1509–1515, 2012.

- [31] Feng Xiong, Myung-Ho Bae, Yuan Dai, Albert D Liao, Ashkan Behnam, Enrique A Carrion, Sungduk Hong, Daniele Ielmini, and Eric Pop. Self-aligned nanotube–nanowire phase change memory. *Nano letters*, 13(2) :464–469, 2013.
- [32] RE Simpson, P Fons, AV Kolobov, T Fukaya, M Krbal, T Yagi, and J Tominaga. Interfacial phase-change memory. *Nature nanotechnology*, 6(8) :501–505, 2011.
- [33] David L Kencke, Ilya V Karpov, Brian G Johnson, Sean Jong Lee, DerChang Kau, Stephen J Hudgens, John P Reifenberg, Semyon D Savransky, Jingyan Zhang, Martin D Giles, et al. The role of interfaces in damascene phase-change memory. In *2007 IEEE International Electron Devices Meeting*, pages 323–326. IEEE, 2007.
- [34] Xilin Zhou, Jitendra K Behera, Shilong Lv, Liangcai Wu, Zhitang Song, and Robert E Simpson. Avalanche atomic switching in strain engineered Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–GeTe interfacial phase-change memory cells. *Nano Futures*, 1(2) :025003, 2017.
- [35] Mattia Boniardi, Jos E Boschker, Jamo Momand, Bart J Kooi, Andrea Redaelli, and Raffaella Calarco. Evidence for thermal-based transition in super-lattice phase change memory. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 13(4) :1800634, 2019.
- [36] Damien Térébénéec, Niccolo Castellani, Nicolas Bernier, Vitomir Sever, Philippe Kowalczyk, Mathieu Bernard, Marie-Claire Cyrille, Nguyet-Phuong Tran, Françoise Hippert, and Pierre Noé. Improvement of phase-change memory performance by means of GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 15(3) :2000538, 2021.
- [37] TC Chong, LP Shi, R Zhao, PK Tan, JM Li, HK Lee, XS Miao, AY Du, and CH Tung. Phase change random access memory cell with superlattice-like structure. *Applied physics letters*, 88(12) :122114, 2006.
- [38] Jong-Bong Park, Gyeong-Su Park, Hion-Suck Baik, Jang-Ho Lee, Hongsik Jeong, and Kinam Kim. Phase-change behavior of stoichiometric Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> in phase-change random access memory. *Journal of the electrochemical society*, 154(3) :H139, 2007.
- [39] JI Lee, H Park, SL Cho, YL Park, BJ Bae, JH Park, JS Park, HG An, JS Bae, DH Ahn, et al. Highly scalable phase change memory with CVD GeSbTe for sub 50nm generation. In *2007 IEEE Symposium on VLSI Technology*, pages 102–103. IEEE, 2007.
- [40] P Jóvári, I Kaban, J Steiner, B Beuneu, A Schöps, and A Webb. wrong bondsín sputtered amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(33) :335212, 2007.
- [41] Walter Kamande Njoroge. *Phase Change Optical Recording : Preparation and X-ray Characterization of GeSbTe and AgInSbTe Films*. PhD thesis, Techn. Hochsch.-Bibl., 2001.
- [42] AV Kolobov and J Tominaga. Chalcogenide glasses in optical recording : recent progress. *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 4(3) :679–686, 2002.
- [43] Alexander V Kolobov, Paul Fons, Anatoly I Frenkel, Alexei L Ankudinov, Junji Tominaga, and Tomoya Uruga. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nature materials*, 3(10) :703–708, 2004.
- [44] Guo-Fu Zhou. Materials aspects in phase change optical recording. *Materials Science and Engineering : A*, 304 :73–80, 2001.
- [45] M Chen, Kl A Rubin, and RW Barton. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. *Applied physics letters*, 49(9) :502–504, 1986.
- [46] V Sousa, G Navarro, N Castellani, M Coue, O Cueto, C Sabbione, P Noe, L Perniola, S Blonkowski, P Zuliani, et al. Operation fundamentals in 12Mb phase change memory based on innovative Ge-rich GST materials featuring high reliability performance. In *2015 Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology)*, pages T98–T99. IEEE, 2015.

- [47] HY Cheng, JY Wu, R Cheek, S Raoux, M BrightSky, D Garbin, S Kim, TH Hsu, Y Zhu, EK Lai, et al. A thermally robust phase change memory by engineering the ge/n concentration in  $(\text{Ge}, \text{N})_x \text{Sb}_y \text{Te}_z$  phase change material. In *2012 International Electron Devices Meeting*, pages 31–1. IEEE, 2012.
- [48] Eduardo Morales-Sanchez, EF Prokhorov, J Gonzalez-Hernandez, and A Mendoza-Galvan. Structural, electric and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe. *Thin Solid Films*, 471(1-2) :243–247, 2005.
- [49] Sung Jin Park, Moon Hyung Jang, Seung-Jong Park, Mann-Ho Cho, and Dae-Hong Ko. Characteristics of phase transition and separation in a In–Ge–Sb–Te system. *Applied surface science*, 258(24) :9786–9791, 2012.
- [50] Q Hubert, C Jahan, V Sousa, L Perniola, A Kusiak, JL Battaglia, P Noé, M Bernard, C Sabbione, M Tessaire, et al. A new insight on IRESET reduction of carbon-doped GST based PCM. In *International Conference on Solid State Devices and Materials*, pages 550–551, 2013.
- [51] Yunfeng Lai, Baowei Qiao, JIE Feng, Yun Ling, Lianzhang Lai, Yinyin Lin, Ting’ao Tang, Bingchu Cai, and Bomy Chen. Nitrogen-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films for nonvolatile memory. *Journal of electronic materials*, 34 :176–181, 2005.
- [52] Minh Anh Luong, Dingfang Wen, Eloïse Rahier, Nicolas Ratel Ramond, Béatrice Pécassou, Yannick Le Friec, Daniel Benoit, and Alain Claverie. Impact of nitrogen on the crystallization and microstructure of Ge-rich GeSbTe alloys. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 15(3) :2000443, 2021.
- [53] Liang Tong, Ling Xu, Yifan Jiang, Fei Yang, Lei Geng, Jun Xu, Weining Su, Zhongyuan Ma, and Kunji Chen. Improved phase-change characteristics of Si doped GeSbTe thin films used for phase change memory. *Journal of non-crystalline solids*, 358(17) :2402–2404, 2012.
- [54] SMS Privitera, I López García, C Bongiorno, V Sousa, MC Cyrille, G Navarro, C Sabbione, E Carria, and E Rimini. Crystallization properties of melt-quenched Ge-rich GeSbTe thin films for phase change memory applications. *Journal of Applied Physics*, 128(15) :155105, 2020.
- [55] Xilin Zhou, Mengjiao Xia, Feng Rao, Liangcai Wu, Xianbin Li, Zhitang Song, Songlin Feng, and Hongbo Sun. Understanding phase-change behaviors of carbon-doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  for phase-change memory application. *ACS applied materials & interfaces*, 6(16) :14207–14214, 2014.
- [56] G Betti Beneventi, L Perniola, V Sousa, E Gourvest, S Maitrejean, JC Bastien, A Bastard, B Hyot, A Fargeix, C Jahan, et al. Carbon-doped GeTe : a promising material for phase-change memories. *Solid-State Electronics*, 65 :197–204, 2011.
- [57] Andrzej Kusiak, Clément Chassain, Alejandro Mateos Canseco, Kanka Ghosh, Marie-Claire Cyrille, Anna Lisa Serra, Gabriele Navarro, Mathieu Bernard, Nguyet-Phuong Tran, and Jean-Luc Battaglia. Temperature-dependent thermal conductivity and interfacial resistance of Ge-Rich  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films and multilayers. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 16(4) :2100507, 2022.
- [58] Sung-Wook Nam, Cheolkyu Kim, Min-Ho Kwon, Hyo-Sung Lee, Jung-Sub Wi, Dongbok Lee, Tae-Yon Lee, Yoonho Khang, and Ki-Bum Kim. Phase separation behavior of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  line structure during electrical stress biasing. *Applied Physics Letters*, 92(11) :111913, 2008.
- [59] Marta Agati, Maxime Vallet, Sébastien Joulié, Daniel Benoit, and Alain Claverie. Chemical phase segregation during the crystallization of Ge-rich GeSbTe alloys. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(28) :8720–8729, 2019.
- [60] W Kim, M BrightSky, Takeshi Masuda, Norma Sosa, Sangbum Kim, R Bruce, Fabio Carta, Gloria Fraczak, Huai-Yu Cheng, A Ray, et al. Ald-based confined PCM with a metallic liner toward unlimited endurance. In *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 4–2. IEEE, 2016.
- [61] Mengjiao Xia, Min Zhu, Yuchan Wang, Zhitang Song, Feng Rao, Liangcai Wu, Yan Cheng, and Sannian Song. Ti–Sb–Te alloy : A candidate for fast and long-life phase-change memory. *ACS applied materials & interfaces*, 7(14) :7627–7634, 2015.

- [62] J Reifenberg, E Pop, A Gibby, S Wong, and K Goodson. Multiphysics modeling and impact of thermal boundary resistance in phase change memory devices. In *Thermal and Thermomechanical Proceedings 10th Intersociety Conference on Phenomena in Electronics Systems, 2006. ITherm 2006.*, pages 106–113. IEEE, 2006.
- [63] Azer Faraclas, Gokhan Bakan, Faruk Dirisaglik, Nicholas E Williams, Ali Gokirmak, Helena Silva, et al. Modeling of thermoelectric effects in phase change memory cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 61(2) :372–378, 2014.
- [64] SH Lee, MS Kim, GS Do, SG Kim, HJ Lee, JS Sim, NG Park, SB Hong, YH Jeon, KS Choi, et al. Programming disturbance and cell scaling in phase change memory : For up to 16nm based 4f 2 cell. In *2010 Symposium on VLSI Technology*, pages 199–200. IEEE, 2010.
- [65] John P Reifenberg, David L Kencke, and Kenneth E Goodson. The impact of thermal boundary resistance in phase-change memory devices. *IEEE Electron Device Letters*, 29(10) :1112–1114, 2008.
- [66] John P Reifenberg, Kuo-Wei Chang, Matthew A Panzer, Sangbum Kim, Jeremy A Rowlette, Mehdi Asheghi, H-S Philip Wong, and Kenneth E Goodson. Thermal boundary resistance measurements for phase-change memory devices. *IEEE Electron Device Letters*, 31(1) :56–58, 2009.
- [67] Y Matsui, K Kurotsuchi, O Tonomura, T Morikawa, M Kinoshita, Y Fujisaki, N Matsuzaki, S Hanzawa, M Terao, N Takaura, et al. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interfacial layer between GST and W plug enabling low power operation of phase change memories. In *2006 International Electron Devices Meeting*, pages 1–4. IEEE, 2006.
- [68] J-L Battaglia, Andrzej Kusiak, Vincent Schick, Andrea Cappella, Claudia Wiemer, Massimo Longo, and Enrico Varesi. Thermal characterization of the SiO<sub>2</sub>-Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> interface from room temperature up to 400 °C. *Journal of Applied Physics*, 107(4) :044314, 2010.
- [69] CE Raudzis, F Schatz, and D Wharam. Extending the  $3\omega$  method for thin-film analysis to high frequencies. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :6050–6055, 2003.
- [70] David G Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 k : the  $3\omega$  method. *Review of scientific instruments*, 61(2) :802–808, 1990.
- [71] Eilam Yalon, Sanchit Deshmukh, Miguel Muñoz Rojo, Feifei Lian, Christopher M Neumann, Feng Xiong, and Eric Pop. Spatially resolved thermometry of resistive memory devices. *Scientific reports*, 7(1) :15360, 2017.
- [72] David G Cahill. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance. *Review of scientific instruments*, 75(12) :5119–5122, 2004.
- [73] Tetsuya Baba, Kazuko Ishikawa, Takashi Yagi, and Naoyuki Taketoshi. Measurements of thermophysical property of thin films by light pulse heating thermoreflectance methods. *arXiv preprint arXiv :0709.1845*, 2007.
- [74] Pavel L Komarov, Mihai G Burzo, and Peter E Raad. A thermoreflectance thermography system for measuring the transient surface temperature field of activated electronic devices. In *Twenty-Second Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement And Management Symposium*, pages 199–203. IEEE, 2006.
- [75] William S Capinski and Humphrey J Maris. Improved apparatus for picosecond pump-and-probe optical measurements. *Review of Scientific Instruments*, 67(8) :2720–2726, 1996.
- [76] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Emmanuel Schaub, and Akira Ono. Homodyne detection technique using spontaneously generated reference signal in picosecond thermoreflectance measurements. *Review of scientific instruments*, 74(12) :5226–5230, 2003.
- [77] Stefan Dilhaire, Gilles Pernot, Gaëtan Calbris, Jean-Michel Rampnoux, and Stéphane Grauby. Heterodyne picosecond thermoreflectance applied to nanoscale thermal metrology. *Journal of Applied Physics*, 110(11) :114314, 2011.

- [78] M Depriester, P Hus, S Delenclos, and A Hadj Sahraoui. New methodology for thermal parameter measurements in solids using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 76(7) :074902, 2005.
- [79] Agustín Salazar, Alberto Oleaga, Arantza Mendioroz, and Estibaliz Apiñaniz. Thermal effusivity measurements of thermal insulators using the photopyroelectric technique in the front configuration. *Measurement*, 121 :96–102, 2018.
- [80] Per-Erik Nordal and Svein Otto Kanstad. Photothermal radiometry. *Physica Scripta*, 20(5-6) :659, 1979.
- [81] S Andre, B Remy, D Maillet, A Degiovanni, and J-J Serra. Modulated photothermal radiometry applied to semitransparent samples : Models and experiments. *Journal of Applied Physics*, 96(5) :2566–2575, 2004.
- [82] Jean-Luc Battaglia, Andrzej Kusiak, Matthieu Bamford, and Jean-Christophe Batsale. Photothermal radiometric characterization of a thin deposit using a linear swept-frequency heat flux waveform. *International journal of thermal sciences*, 45(11) :1035–1044, 2006.
- [83] Nicolas Horny, Mihai Chirtoc, Austin Fleming, Georges Hamaoui, and Heng Ban. Kapitza thermal resistance studied by high-frequency photothermal radiometry. *Applied Physics Letters*, 109(3) :033103, 2016.
- [84] Clément Chassain, Andrzej Kusiak, Kevin Krause, Marine Garcia, and Jean-Luc Battaglia. Bayesian estimation of thermal properties using periodically pulsed photothermal radiometry : A focus on interfacial thermal resistances between layers. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, page 2200328, 2022.
- [85] Jean-Luc Battaglia, Emmanuel Ruffio, Andrzej Kusiak, Christophe Pradere, Emmanuelle Abisset, Stéphane Chevalier, Alain Sommier, and Jean-Christophe Batsale. The periodic pulse photothermal radiometry technique within the front face configuration. *Measurement*, 158 :107691, 2020.
- [86] Robert D Cowan. Proposed method of measuring thermal diffusivity at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 32(7) :1363–1370, 1961.
- [87] Alain Degiovanni et al. Diffusivite et methode flash. 1977.
- [88] S Brahim, P Grosse, et al. Thermal diffusivity measurement by photothermal radiometry under random excitation and parametric analysis. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 214, page 012065. IOP Publishing, 2010.
- [89] Vincent Schick. *Caractérisation d’une mémoire à changement de phase : mesure de propriétés thermiques de couches minces à haute température*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2011.
- [90] HG Walther. Surface roughness influence on photothermal radiometry. *Applied surface science*, 193(1-4) :156–166, 2002.
- [91] Cédric Gervaise. *Caractérisation thermique multi-échelles de revêtements réfractaires comportement sous excitation périodique et identification par méthodes inverses*. PhD thesis, Toulouse, 1999.
- [92] C Kittel. Introduction to solid state physics, 6th edn., translated by y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp, pages 124–129, 1986.
- [93] Jens Kellner, Gustav Bihlmayer, Marcus Liebmann, Sebastian Otto, Christian Pauly, Jos Emiel Boschker, Valeria Bragaglia, Stefano Cecchi, Rui Ning Wang, Volker L Deringer, et al. Mapping the band structure of gesbte phase change alloys around the fermi level. *Communications Physics*, 1(1) :5, 2018.
- [94] Jean-Louis COUTAZ. Détecteurs d’ondes électromagnétiques térahertz. *Techniques de l’ingénieur Optique Photonique*, base documentaire : TIP520WEB.(ref. article : e4063), 2022.
- [95] PB Johnson and RW Christy. Optical constants of transition metals : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Physical review B*, 9(12) :5056, 1974.

- [96] RT Kivaisi. Optical properties of selectively absorbing chromium films deposited at oblique angle of incidence. *Solar energy materials*, 5(2) :115–127, 1981.
- [97] Shanti Deemyad and Isaac F Silvera. Temperature dependence of the emissivity of platinum in the IR. *Review of scientific instruments*, 79(8) :086105, 2008.
- [98] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhayé, Paul Dhamelin-court, and François Fillaux. Spectrométrie raman. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4(P2865) :P2865–1, 1999.
- [99] Evelyne DARQUE-CERETTI, Marc AUCOUTURIER, and Patrice LEHUÉDÉ. Spectrométrie de masse d'ions secondaires : Sims et tof-sims principes et appareillages. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse*, base documentaire : TIP630WEB.(ref. article : p2618), 2014.
- [100] Zbigniew Postawa, Bartłomiej Czerwinski, Marek Szewczyk, Edward J Smiley, Nicholas Winograd, and Barbara J Garrison. Microscopic insights into the sputtering of Ag {111} induced C60 and Ga bombardment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23) :7831–7838, 2004.
- [101] Jacky RUSTE. Microscopie électronique à balayage principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse*, base documentaire : TIP630WEB.(ref. article : p865), 2013.
- [102] Miroslav KARLÍK and Bernard JOUFFREY. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (met) analyse chimique locale. *Techniques de l'ingénieur Étude et propriétés des métaux*, base documentaire : TIP551WEB.(ref. article : m4136), 2008.
- [103] Yongjin Chen, Bin Zhang, Yongsheng Zhang, Hong Wu, Kunling Peng, Hengquan Yang, Qing Zhang, Xiaopeng Liu, Yisheng Chai, Xu Lu, et al. Atomic-scale visualization and quantification of configurational entropy in relation to thermal conductivity : A proof-of-principle study in t-GeSb2Te4. *Advanced Science*, 8(8) :2002051, 2021.
- [104] Saikat Mukhopadhyay, Lucas Lindsay, and David J Singh. Optic phonons and anisotropic thermal conductivity in hexagonal Ge2Sb2Te5. *Scientific reports*, 6(1) :1–8, 2016.
- [105] Denis Maillat, Stephane Andre, Jean Christophe Batsale, Alain Degiovanni, and Christian Moyne. *Thermal quadrupoles : solving the heat equation through integral transforms*. John Wiley & Sons Incorporated, 2000.
- [106] W Keith Hastings. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. 1970.
- [107] Jari P Kaipio and Colin Fox. The bayesian framework for inverse problems in heat transfer. *Heat Transfer Engineering*, 32(9) :718–753, 2011.
- [108] Helcio RB Orlande, George S Dulikravich, Markus Neumayer, Daniel Watzenig, and Marcelo J Colaço. Accelerated bayesian inference for the estimation of spatially varying heat flux in a heat conduction problem. *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications*, 65(1) :1–25, 2014.
- [109] Eric T Swartz and Robert O Pohl. Thermal boundary resistance. *Reviews of modern physics*, 61(3) :605, 1989.
- [110] Peter Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14) :789–839, 1912.
- [111] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1996.
- [112] Daniel V Schroeder. An introduction to thermal physics, 1999.
- [113] Joseph Callaway and Hans C von Baeyer. Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity. *Physical Review*, 120(4) :1149, 1960.
- [114] David G Cahill, Susan K Watson, and Robert O Pohl. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, 46(10) :6131, 1992.
- [115] Sybil P Parker. Mcgraw-hill encyclopedia of physics. 1983.

- [116] Glen A Slack. The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid state physics*, 34 :1–71, 1979.
- [117] Glen A Slack. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2) :321–335, 1973.
- [118] Milton Abramowitz and Irene A Stegun. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, volume 55. US Government printing office, 1948.
- [119] David W Hahn and M Necati Özisik. *Heat conduction*. John Wiley & Sons, 2012.
- [120] Brian Davies and Brian Martin. Numerical inversion of the laplace transform : a survey and comparison of methods. *Journal of computational physics*, 33(1) :1–32, 1979.
- [121] Dean G Duffy. On the numerical inversion of laplace transforms : comparison of three new methods on characteristic problems from applications. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 19(3) :333–359, 1993.
- [122] Frank R De Hoog, JH Knight, and AN Stokes. An improved method for numerical inversion of laplace transforms. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 3(3) :357–366, 1982.
- [123] George A Baker, George A Baker Jr, Peter Graves-Morris, and Susan S Baker. *Pade Approximants : Encyclopedia of Mathematics and It's Applications, Vol. 59 George A. Baker, Jr., Peter Graves-Morris*, volume 59. Cambridge University Press, 1996.
- [124] Claude Brezinski and M Redivo Zaglia. *Extrapolation methods : theory and practice*. Elsevier, 2013.
- [125] Peter Den Iseger. Numerical transform inversion using gaussian quadrature. *probability in the Engineering and Informational Sciences*, 20(1) :1–44, 2006.
- [126] Jérôme Pailhes, Christophe Pradere, J-L Battaglia, Jean Toutain, Andrzej Kusiak, Aworou Waste Aregba, and J-C Batsale. Thermal quadrupole method with internal heat sources. *International Journal of Thermal Sciences*, 53 :49–55, 2012.
- [127] Daniel PETIT and Denis MAILLET. Techniques inverses et estimation de paramètres. partie 1. *Techniques de l'ingénieur Physique Chimie*, base documentaire : TIP053WEB.(ref. article : af4515), 2008.
- [128] DW Mardquardt. An algorithm for least square estimation of parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math*, 11 :431–441, 1963.
- [129] Kenneth Levenberg. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of applied mathematics*, 2(2) :164–168, 1944.
- [130] Richard H Byrd, Jean Charles Gilbert, and Jorge Nocedal. A trust region method based on interior point techniques for nonlinear programming. *Mathematical programming*, 89(1) :149–185, 2000.
- [131] Heikki Haario, Marko Laine, Antonietta Mira, and Eero Saksman. Dram : efficient adaptive mcmc. *Statistics and computing*, 16(4) :339–354, 2006.
- [132] Antonietta Mira et al. On metropolis-hastings algorithms with delayed rejection. *Metron*, 59(3-4) :231–241, 2001.
- [133] Heikki Haario, Eero Saksman, and Johanna Tamminen. An adaptive metropolis algorithm. *Bernoulli*, pages 223–242, 2001.
- [134] Andrew Gelman, Gareth O Roberts, Walter R Gilks, et al. Efficient metropolis jumping rules. *Bayesian statistics*, 5(599-608) :42, 1996.
- [135] P Sybil. *McGraw-Hill Encyclopedia of Physics*. McGraw-Hill, 1993.
- [136] G Navarro, V Sousa, P Noé, N Castellani, M Coué, J Kluge, A Kiouseloglou, C Sabbione, A Persico, A Roule, et al. N-doping impact in optimized Ge-rich materials based phase-change memory. In *2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW)*, pages 1–4. IEEE, 2016.

- [137] AJ Griffin Jr, FR Brotzen, and PJ Loos. The effective transverse thermal conductivity of amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films. *Journal of applied physics*, 76(7) :4007–4011, 1994.
- [138] Kiumars Aryana, John T Gaskins, Joyeeta Nag, Derek A Stewart, Zhaoqiang Bai, Saikat Mukhopadhyay, John C Read, David H Olson, Eric R Hoglund, James M Howe, et al. Interface controlled thermal resistances of ultra-thin chalcogenide-based phase change memory devices. *Nature communications*, 12(1) :774, 2021.
- [139] Ho-Ki Lyeo, David G Cahill, Bong-Sub Lee, John R Abelson, Min-Ho Kwon, Ki-Bum Kim, Stephen G Bishop, and Byung-ki Cheong. Thermal conductivity of phase-change material Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Applied Physics Letters*, 89(15) :151904, 2006.
- [140] Damien Térébénec, Nicolas Bernier, Niccolo Castellani, Mathieu Bernard, Jean-Baptiste Jager, Martina Tomelleri, Jessy Paterson, Marie-Claire Cyrille, Nguyet-Phuong Tran, Valentina M Giordano, et al. Innovative nanocomposites for low power phase-change memory : GeTe/C multilayers. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 16(9) :2200054, 2022.
- [141] Eloïse Rahier, Sijia Ran, Nicolas Ratel Ramond, Shuangying Ma, Lionel Calmels, Sabyasachi Saha, Cristian Mocuta, Daniel Benoit, Yannick Le Fric, Minh Anh Luong, et al. Crystallization of Ge-Rich GeSbTe alloys : The riddle is solved. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(6) :2682–2688, 2022.
- [142] Lucie Prazakova, Emmanuel Nolot, Eugénie Martinez, Frederic Fillot, Denis Rouchon, Névine Rochat, Mathieu Bernard, Chiara Sabbione, Damien Morel, Nicolas Bernier, et al. Temperature driven structural evolution of Ge-rich GeSbTe alloys and role of n-doping. *Journal of Applied Physics*, 128(21) :215102, 2020.
- [143] L Prazakova, E Nolot, E Martinez, D Rouchon, F Fillot, N Bernier, R Elizalde, M Bernard, and Gabriele Navarro. The effect of Ge content on structural evolution of Ge-rich GeSbTe alloys at increasing temperature. *Materialia*, 21 :101345, 2022.
- [144] Wei Chong and Zhao Koon. Thickness dependent nano-crystallization in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films and its effect on devices. *Japanese journal of applied physics*, 46(4S) :2211, 2007.
- [145] Yunjung Choi, Minsu Jung, and Young-Kook Lee. Effect of heating rate on the activation energy for crystallization of amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin film. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(7) :F17, 2009.
- [146] Homer E Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11) :1702–1706, 1957.
- [147] Cherif F Matta, Lou Massa, Anna V Gubskaya, and Eva Knoll. Can one take the logarithm or the sine of a dimensioned quantity or a unit? dimensional analysis involving transcendental functions. *Journal of Chemical Education*, 88(1) :67–70, 2011.
- [148] ATW Kempen, F Sommer, and EJ Mittemeijer. Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics ; the effective activation energies in terms of nucleation and growth. *Journal of materials science*, 37(7) :1321–1332, 2002.
- [149] M Fanfoni and M Tomellini. The johnson-mehl-avrami-kohnogorov model : a brief review. *Il Nuovo Cimento D*, 20 :1171–1182, 1998.
- [150] Xueyan Liu, Hongwei Li, and Mei Zhan. A review on the modeling and simulations of solid-state diffusional phase transformations in metals and alloys. *Manufacturing Review*, 5 :10, 2018.
- [151] Tae H Jeong, Myong R Kim, Hun Seo, Sang J Kim, and Sang Y Kim. Crystallization behavior of sputter-deposited amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(2) :774–778, 1999.
- [152] Michael Först, Thomas Dekorsy, Cyril Trappe, Martin Laurenzis, Heinrich Kurz, and Bernard Béchevet. Phase change in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films investigated by coherent phonon spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 77(13) :1964–1966, 2000.



- [153] DA Baker, MA Paesler, G Lucovsky, SC Agarwal, and PC Taylor. Application of bond constraint theory to the switchable optical memory material Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Physical review letters*, 96(25) :255501, 2006.
- [154] KS Andrikopoulos, SN Yannopoulos, GA Voyiatzis, AV Kolobov, Michel Ribes, and J Tominaga. Raman scattering study of the a-GeTe structure and possible mechanism for the amorphous to crystal transition. *Journal of physics : condensed matter*, 18(3) :965, 2006.
- [155] KS Andrikopoulos, SN Yannopoulos, AV Kolobov, P Fons, and J Tominaga. Raman scattering study of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5-6) :1074–1078, 2007.
- [156] P Jóvári, I Kaban, J Steiner, B Beuneu, A Schöps, and MA Webb. Local order in amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> and GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 77(3) :035202, 2008.
- [157] R De Bastiani, AM Piro, MG Grimaldi, E Rimini, GA Baratta, and G Strazzulla. Ion irradiation-induced local structural changes in amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin film. *Applied Physics Letters*, 92(24) :241925, 2008.
- [158] P Němec, Virginie Nazabal, Alain Moréac, J Gutwirth, L Beneš, and M Frumar. Amorphous and crystallized Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser : Local structure using raman scattering spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3) :935–941, 2012.
- [159] Gabriele C Sosso, Sebastiano Caravati, Riccardo Mazzarello, and Marco Bernasconi. Raman spectra of cubic and amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> from first principles. *Physical Review B*, 83(13) :134201, 2011.
- [160] S Sugai. Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses. *Physical Review B*, 35(3) :1345, 1987.
- [161] Junji Tominaga and Nobufumi Atoda. Study of the crystallization of GeSbTe films by raman spectroscopy. *Japanese journal of applied physics*, 38(3B) :L322, 1999.
- [162] Liu Bo, Song Zhi-Tang, Zhang Ting, Feng Song-Lin, and Chen Bomy. Raman spectra and xps studies of phase changes in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films. *Chinese Physics*, 13(11) :1947, 2004.
- [163] H Satoh, K Sugawara, and K Tanaka. Nanoscale phase changes in crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films using scanning probe microscopes. *Journal of Applied Physics*, 99(2) :024306, 2006.
- [164] G Lucovsky, DA Baker, MA Paesler, and JC Phillips. Spectroscopic and electrical detection of intermediate phases and chemical bonding self-organizations in (i) dielectric films for semiconductor devices, and (ii) chalcogenide alloys for optical memory devices. *Journal of non-crystalline solids*, 353(18-21) :1713–1722, 2007.
- [165] Stéphane Grosso. *Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [166] RE Simpson, M Krbal, P Fons, AV Kolobov, J Tominaga, T Uruga, and H Tanida. Toward the ultimate limit of phase change in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Nano letters*, 10(2) :414–419, 2010.
- [167] Andrea Redaelli. Self-consistent numerical model. *Phase Change Memory : Device Physics, Reliability and Applications*, pages 65–88, 2018.
- [168] Minh Anh Luong, Sijia Ran, Mathieu Bernard, and Alain Claverie. An experimental study of ge diffusion through Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 152 :107101, 2022.
- [169] EF Steigmeier and G Harbeke. Soft phonon mode and ferroelectricity in GeTe. *Solid State Communications*, 8(16) :1275–1279, 1970.
- [170] S Caravati, M Bernasconi, TD Kühne, M Krack, and Michele Parrinello. Coexistence of tetrahedral-and octahedral-like sites in amorphous phase change materials. *Applied Physics Letters*, 91(17) :171906, 2007.

- [171] MW Barsoum, CJ Rawn, T El-Raghy, AT Procopio, WD Porter, H Wang, and CR Hubbard. Thermal properties of  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 87(12) :8407–8414, 2000.
- [172] SA Baily, David Emin, and Heng Li. Hall mobility of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . *Solid state communications*, 139(4) :161–164, 2006.
- [173] James F Shackelford and William Alexander. *CRC materials science and engineering handbook*. CRC press, 2000.
- [174] Ho-Ki Lyeo, David G Cahill, Bong-Sub Lee, John R Abelson, Min-Ho Kwon, Ki-Bum Kim, Stephen G Bishop, and Byung-ki Cheong. Thermal conductivity of phase-change material  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . *Applied Physics Letters*, 89(15) :151904, 2006.
- [175] David Lacroix, I Traore, S Fumeron, and G Jeandel. Phonon transport in silicon, influence of the dispersion properties choice on the description of the anharmonic resistive mechanisms. *The European Physical Journal B*, 67 :15–25, 2009.
- [176] AK Kushwaha. Lattice dynamical, elastic properties and sound velocities of  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ . 2015.
- [177] Roberto Fallica, Jean-Luc Battaglia, Simone Cocco, Cristiano Monguzzi, Andrew Teren, Claudia Wiemer, Enrico Varesi, Raimondo Cecchini, Andrea Gotti, and Marco Fanciulli. Thermal and electrical characterization of materials for phase-change memory cells. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(6) :1698–1701, 2009.
- [178] S-M Lee and David G Cahill. Heat transport in thin dielectric films. *Journal of applied physics*, 81(6) :2590–2595, 1997.



## Annexe A

# Détails supplémentaires sur la modélisation

### A.1 Équation transcendante pour l'expression des différents modes

Revenons sur l'équation 3.9 et particulièrement sur la condition portant sur les bords latéraux isolés :

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = \int_0^\infty \theta' r J_0(kr) dr \quad (\text{A.2})$$

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = [\theta r J_0(kr)]_0^\infty - \int_0^\infty \theta (r J_0(kr))' dr \quad (\text{A.3})$$

sachant que  $J_0(kr)' = -kJ_1(kr)$ , il vient :

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = \int_0^\infty \theta [J_0(kr) - kr J_1(kr)] dr \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = \int_0^\infty \theta J_0(kr) dr + \int_0^\infty kr \theta J_1(kr) dr \quad (\text{A.5})$$

or  $kr J_0(kr) = (kJ_1(kr))'$ , ainsi en retravaillant l'équation A.5 il s'en suit :

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = - \int_0^\infty \frac{\theta}{kr} kr J_0(kr) dr + \int_0^\infty kr \theta J_1(kr) dr \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = - \left[ \frac{\theta}{kr} r J_1(kr) \right]_0^\infty + \int_0^\infty \left( \frac{\theta}{kr} \right)' r J_1(kr) dr + \int_0^\infty kr \theta J_1(kr) dr \quad (\text{A.7})$$

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = \int_0^\infty \left( \frac{\theta' kr - \theta k}{(kr)^2} \right) r J_1(kr) dr + \int_0^\infty \theta kr J_1(kr) dr \quad (\text{A.8})$$

$$\mathcal{H} \left\{ \frac{\partial \theta}{\partial r} \right\} = \int_0^\infty \frac{\theta'}{k} J_1(kr) dr - \int_0^\infty \frac{\theta}{kr} J_1(kr) dr + \int_0^\infty \theta kr J_1(kr) dr \quad (\text{A.9})$$

Nous savons également que  $\mathcal{H}\left\{\frac{\partial\theta}{\partial r}\right\}|_{r=0} = \mathcal{H}\left\{\frac{\partial\theta}{\partial r}\right\}|_{r=r_{mur}} = 0$ , ainsi  $\frac{\partial\mathcal{H}\left\{\frac{\partial\theta}{\partial r}\right\}}{\partial r}|_{r=0} = \frac{\partial\mathcal{H}\left\{\frac{\partial\theta}{\partial r}\right\}}{\partial r}|_{r=r_{mur}} = 0$ . En dérivant par rapport à  $r$  l'équation A.9, il vient :

$$\frac{\partial\mathcal{H}\left\{\frac{\partial\theta}{\partial r}\right\}}{\partial r} = \frac{\theta'}{k}J_1(kr) - \frac{\theta}{kr}J_1(kr) + \theta krJ_1(kr) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\theta'}{k}J_1(kr) - \frac{\theta}{kr}J_1(kr) + \theta krJ_1(kr) = 0, \quad r = 0, \quad r = r_{mur} \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\frac{\theta'}{\alpha} - \frac{\theta}{\alpha r} + \theta\alpha r\right)J_1(\alpha r) = 0, \quad r = 0, \quad r = r_{mur} \quad (\text{A.12})$$

Donc nécessairement il faut que :

$$\boxed{J_1(\alpha r_{mur}) = 0} \quad (\text{A.13})$$

## A.2 Choix du nombre $N$ de modes pour une solution robuste

Comme exprimé dans le Chapitre 3, le choix de  $N$  dans l'équation 3.11 est crucial. En effet, s'il est mal choisi, il peut mener à une solution non fiable ou, a contrario, à des temps de calcul prohibitifs. Afin d'illustrer mes propos, la configuration illustrée Fig. 3.1 a été simulée pour une source circulaire uniforme spatialement et sous forme de créneau temporel. Les propriétés utilisées pour la simulation sont proches de celles du béton et reportées Tableau A.1. La simulation a été réalisée pour différents rayons de mur et différents rayons de source. En effet, les modes étant liés à la direction radiale, celle-ci a une directe influence sur le  $N$  optimal. Les résultats pour la configuration  $r_{mur} = 10$  cm et  $r_{source} = 5$  cm sont reportés Fig. A.1.

$r_{mur}$ (m)	[2;10]
$r_{source}$ (m)	[ $5 \cdot 10^{-3}$ ; $25 \cdot 10^{-3}$ ]
$e_{mur}$ (m)	1
$\lambda_{mur}$ (W/m/K)	2
$\rho_{mur}$ (k/m <sup>3</sup> )	2000
$c_{p_{mur}}$ (J/kg/K)	880
Durée du créneau $t_c$ (s)	10
Durée totale de la simulation $t_s$ (s)	15

TABLE A.1 – Propriétés du mur pour la simulation de la configuration illustrée Fig. 3.1.

Nous pouvons observer un comportement asymptotique en fonction de  $N$  : à partir d'un certain moment la contribution de nouveaux modes est complètement négligeable comparée au temps de calcul supplémentaire nécessaire. Intéressons nous à l'influence de la taille de la source et du mur sur la vitesse de convergence de la solution.

Des simulations ont été réalisées pour différentes tailles de sources et de murs comme indiqué Tableau A.1, une solution référence a été calculée pour chaque configuration en prenant  $N = 300$ . A partir de cette solution référence, l'écart moyen en pour-cents a été calculé pour chaque configuration et chaque  $N$ . C'est-à-dire :

$$\sigma(N) = \left( \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} \frac{\|y(t, N) - R(t, N)\|}{R(t, N)} dt \right) \cdot 100 \quad (\text{A.14})$$

où  $\sigma$  est l'écart moyen en pour-cents, ( $t_s$  est la durée de la simulation,  $y$  est le résultat de la simulation et  $R(t)$  est la simulation de référence. Les résultats de toutes les simulations sont compilés Fig. A.2.

Il est possible de noter que plus  $r_{source}$  est grande plus la solution converge rapidement selon  $N$  et plus  $r_{mur}$  est petit plus la solution converge rapidement. Ainsi, il faut trouver le bon compromis entre  $r_{mur}$  et  $r_{source}$ , un des meilleurs compromis  $N_{opt}$  que nous ayons trouvé est :

$$N_{opt} = \text{round} \left( \frac{10 r_{mur}}{r_{source}} \right) \quad (\text{A.15})$$

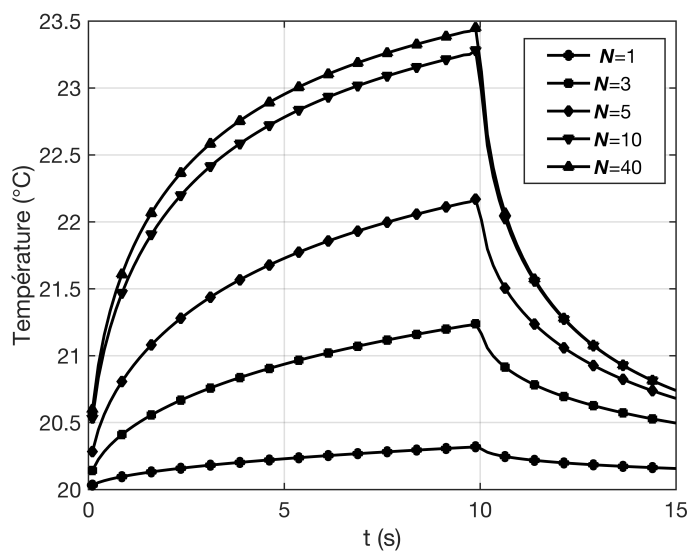


FIGURE A.1 – Résultats de la simulation de conduction thermique dans un mur en béton avec  $r_{mur}=10$  cm et  $r_{source} = 5$  cm pour différentes valeurs de  $N$ .

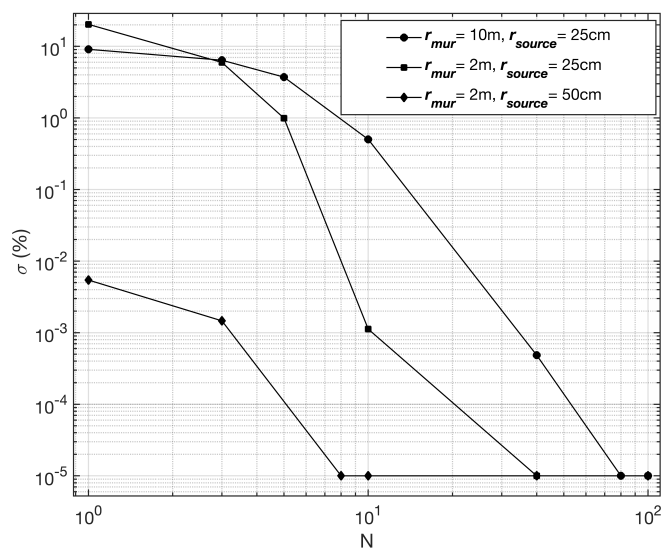


FIGURE A.2 – Écart entre le résultat des simulations et une simulation de référence pour différentes valeurs de  $N$ .

### A.3 Fonctions propres $\beta$ et norme $I$

Considérons l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 R_\nu}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR_\nu}{dr} + \left( \lambda^2 - \frac{\nu^2}{r^2} \right) R_\nu = 0 \quad 0 \leq r \leq b \quad (\text{A.16})$$

Les fonctions propres  $\beta$  et la norme  $I$  selon les différentes conditions aux limites sont reportées dans le tableau ci dessous [119] :

Condition à la limite en $r = b$	$R_\nu(\lambda_n, r)$	$\frac{1}{I(\lambda_n)}$	Valeurs propres $\lambda_n$ (racines positives)
$\frac{dR_\nu}{dr} + HR_\nu = 0$	$J_\nu(\lambda_n r)$	$\frac{\lambda_n^2}{J_\nu^2(\lambda_n b) \cdot b^2(H^2 + \lambda_n^2) - \nu^2}$	$\frac{dJ_\nu(\lambda_n r)}{dr} \Big _{r=b} + HJ_\nu(\lambda_n b) = 0$
$\frac{dR_\nu}{dr} = 0$	$J_\nu(\lambda_n r)$	$\frac{\lambda_n^2}{J_\nu^2(\lambda_n b) \cdot b^2 \lambda_n^2 - \nu^2}$	$\frac{dJ_\nu(\lambda_n r)}{dr} \Big _{r=b} = 0$
$R_\nu = 0$	$J_\nu(\lambda_n r)$	$\frac{2}{b^2 J_{\nu+1}^2(\lambda_n b)}$	$J_\nu(\lambda_n b) = 0$

TABLE A.2 – Fonction propres  $\beta$  et norme  $I$  selon les conditions aux limites associées.

## A.4 Calcul de la moyenne sur la surface de l'élément sensible du détecteur

En partant de l'équation 3.18, si l'on s'intéresse à la température moyenne à la surface avant ( $z = 0$ )  $S_{det} = \pi r_{det}^2$  il vient :

$$\langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \frac{1}{S_{det}} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{r_m} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2J_0(\alpha_n r)}{r_{mur}^2 J_0(\alpha_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(z, \alpha_n, p) r dr \quad (\text{A.17})$$

$$\langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{r_{det}^2 r_{mur}^2 J_0(\alpha_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(0, \alpha_n, p) \int_0^{r_{det}} J_0(\alpha_n r) r dr \quad (\text{A.18})$$

$$\langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4J_1(\alpha_n r_{det})}{\alpha_n r_{det} r_{mur}^2 J_0(\alpha_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(0, \alpha_n, p) \quad (\text{A.19})$$

Nous remarquons qu'il y a une singularité pour  $n = 0$  car  $\alpha_n = 0$ . Ainsi :

$$\langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \lim_{n \rightarrow 0} \theta(z, r, p)_{moy} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4J_1(\alpha_n r_{det})}{\alpha_n r_{det} r_{mur}^2 J_0(\alpha_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(0, \alpha_n, p) \quad (\text{A.20})$$

avec :

$$\langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{4J_1(\alpha_0 r_{det})}{\alpha_0 r_{det} r_{mur}^2 J_0(\alpha_0 r_{mur})^2} \bar{\theta}(0, \alpha_0, p) \quad (\text{A.21})$$

$$\lim_{n \rightarrow 0} \langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \frac{2}{r_{mur}^2} \bar{\theta}(0, 0, p) \quad (\text{A.22})$$

car :

$$\lim_{n \rightarrow 0} J_1(\alpha_0 r_{det}) = \frac{\alpha_0 r_{det}}{2} \quad (\text{A.23})$$

$$\lim_{n \rightarrow 0} J_0(\alpha_0 r_{mur}) = 1 \quad (\text{A.24})$$

Finalement :

$$\langle \theta(r, p) \rangle_{z=0} = \frac{2}{r_{mur}^2} \bar{\theta}(0, 0, p) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4J_1(\alpha_n r_{det})}{\alpha_n r_{det} r_{mur}^2 J_0(\alpha_n r_{mur})^2} \bar{\theta}(0, \alpha_n, p)$$

## A.5 Détails sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt

### Calcul de $\delta$

Si nous remplaçons l'équation 3.86 dans l'équation 3.75 :

$$F(\Omega_{i_k} + \delta, t) = [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t) - J_i \delta]^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t) - J_i \delta] \quad (\text{A.25})$$

$$F(\Omega_{i_k} + \delta, t) = [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)]^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)] - 2 [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)]^T J_i \delta + \delta^T J_i^T J_i \delta \quad (\text{A.26})$$

Nous voulons minimiser la somme  $F(\Omega_i + \delta, t)$ , nous allons donc chercher pour quel gradient selon  $\delta$  elle s'annule :

$$\frac{\partial F(\Omega_{i_k} + \delta, t)}{\partial \delta} = 0 \quad (\text{A.27})$$

Nous obtenons ainsi en appliquant la relation A.27 à la relation A.26 :

$$2 (J_i^T J_i) \delta - 2 [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)]^T J_i = 0 \quad (\text{A.28})$$

$$(J_i^T J_i) \delta = J_i^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)] \quad (\text{A.29})$$



En s'arrêtant à cette étape, nous aurions l'équivalent de l'algorithme de Gauss-Newton. Une des particularités de l'algorithme de Levenberg-Marquardt est l'utilisation d'un paramètre d'amortissement  $\gamma$  facilitant l'inversion des matrices en améliorant leur conditionnement. Ainsi :

$$[J_i^T J_i + \gamma I] \delta = J_i^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)] \quad (\text{A.30})$$

où  $I$  est la matrice identité. Il est crucial de souligner que, pour une meilleure convergence de l'algorithme, il est souvent judicieux de faire varier  $\gamma$  à chaque itération. Une des méthodes courante de variation de  $\gamma$  est détaillée dans l'algorithme (3.1). Au final, nous obtenons pour  $\delta$  :

$$\delta = [J_i^T J_i + \gamma I]^{-1} J_i^T [y_{exp}(t) - y_{mod}(\Omega_{i_k} + \delta, t)] \quad (\text{A.31})$$

### Calcul des erreurs $\sigma$ liées à l'identification de $\Omega_i$

Afin d'estimer nos erreurs, nous allons considérer notre problème linéaire. Cela signifie que l'estimation de nos erreurs dans le cas d'un problème non linéaire sera une approximation des erreurs réelles, et, dans le cas d'un problème linéaire, elles seront exactes.

Pour un problème linéaire du type :

$$Y = XA \quad (\text{A.32})$$

où  $A$  est la matrice contenant les coefficients polynomiaux à calculer,  $X$  les entrées du problème et  $Y$  les sorties. L'équation A.29 dans ce cadre deviendrait :

$$\hat{A} = [J^T J]^{-1} J^T Y \quad (\text{A.33})$$

En considérant les erreurs purement additives, non corrélées et sans biais (moyenne quadratique nulle), alors nous pouvons introduire les grandeurs :

$$Y = Y(A_{exact}) + \epsilon \quad (\text{A.34})$$

$$\sigma_{esti} = \hat{A} - A_{exact} \quad (\text{A.35})$$

Nous pouvons retravailler la relation A.35 à partir des relations A.33 et A.34, ce qui donne :

$$\sigma_{esti} = [J^T J]^{-1} J^T Y - [J^T J]^{-1} J^T (Y - \epsilon) \quad (\text{A.36})$$

Ainsi :

$$\sigma_{esti} = [J^T J]^{-1} J^T \epsilon \quad (\text{A.37})$$

Afin de pouvoir placer des barres d'erreurs sur les graphiques, nous devons nous intéresser à la covariance :

$$\text{Cov}(\sigma_{esti}) = \sigma_e [J^T J]^{-1} \quad (\text{A.38})$$

où avec toutes nos hypothèses,  $\sigma_e$  est la somme des résidus de notre fonction objectif. Ce qui donne finalement :

$$\text{Cov}(\sigma_{esti}) = \frac{\sum_{n=0}^{n_f} [y_{exp}(t_n) - y_{mod}(\Omega_{i_{opt}}, t_n)]^2}{\nu} [J^T J]^{-1} \quad (\text{A.39})$$

## A.6 Illustration graphique de l'algorithme du simplexe de Nelder-Mead

L'algorithme du simplexe de Nelder-Mead a été testé sur la fonction de Rosenbrock définie telle que :

$$f(x_1, x_2) = (1 - x_1)^2 + 100(x_2 - x_1^2)^2 \quad (\text{A.40})$$

où le minimum global est en  $(x_1, x_2) = (1, 1)$ . Les premières itérations de l'algorithme sont illustrées en Fig. A.3 où l'on voit la convergence du simplexe autour de la coordonnée  $(1, 1)$ .

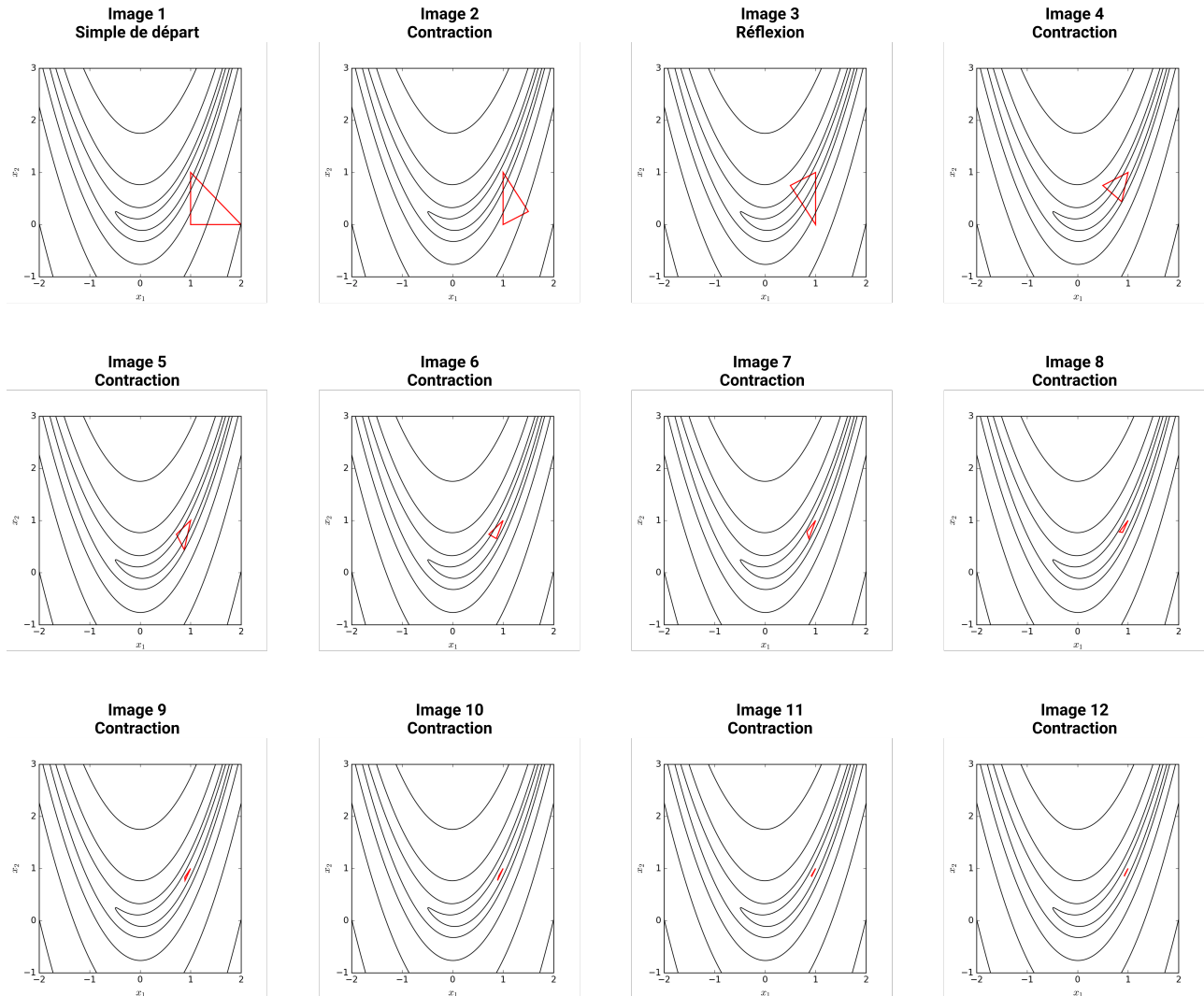


FIGURE A.3 – Illustration graphique de l'algorithme de Nelder-Mead sur la fonction de Rosenbrock.



## Annexe B

# Détails supplémentaires sur les résultats expérimentaux

### B.1 Fit optimaux pour les multicouches GGST/GST Lot 1

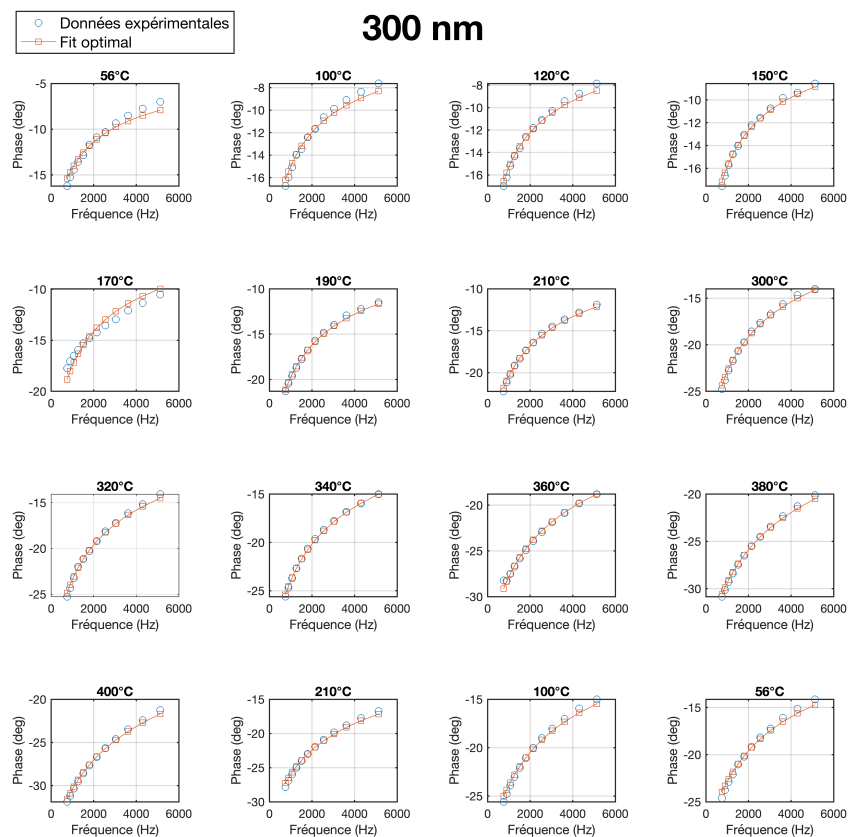


FIGURE B.1 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 300nm d'épaisseur.

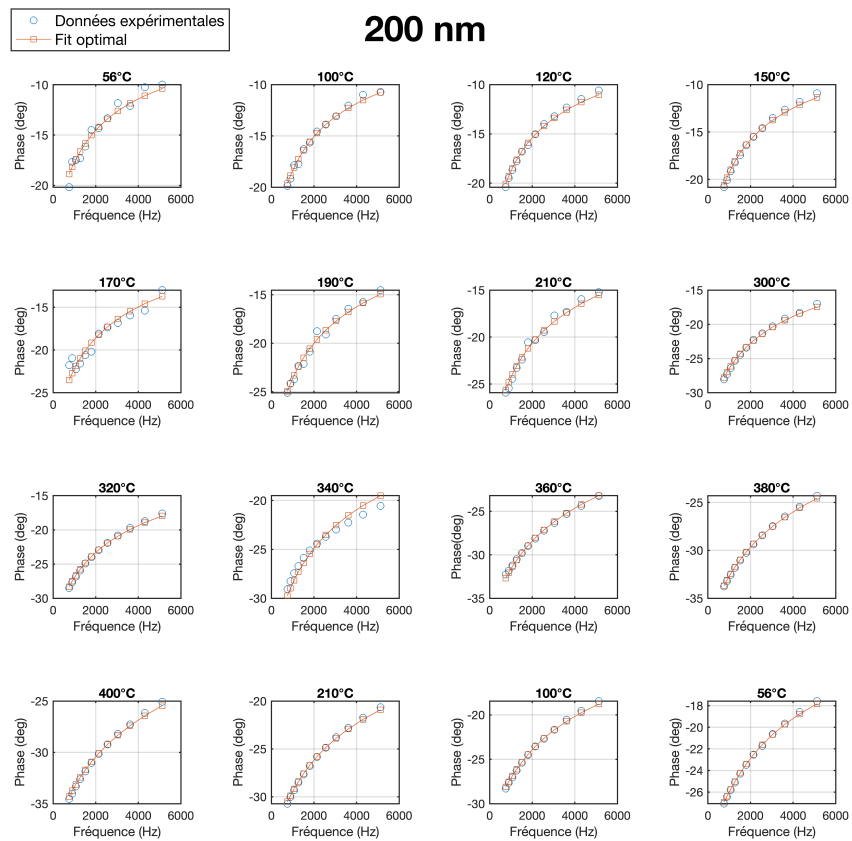


FIGURE B.2 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 200nm d'épaisseur.

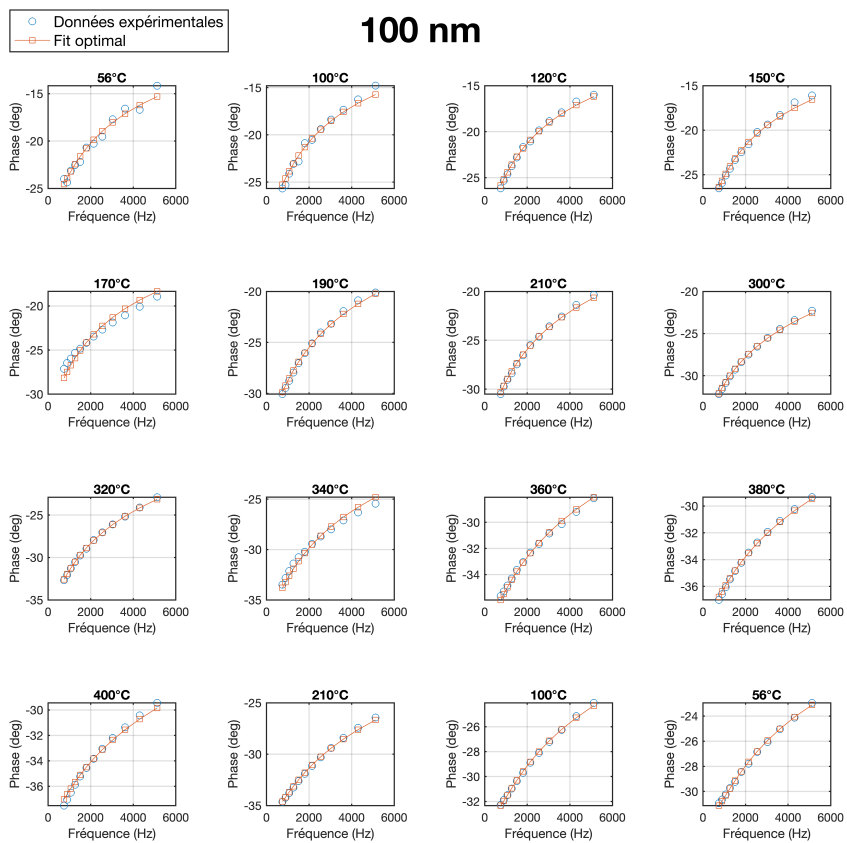


FIGURE B.3 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P04 de 100nm d'épaisseur.

## B.2 Fit optimaux pour les multicouches GGST/GST Lot 2

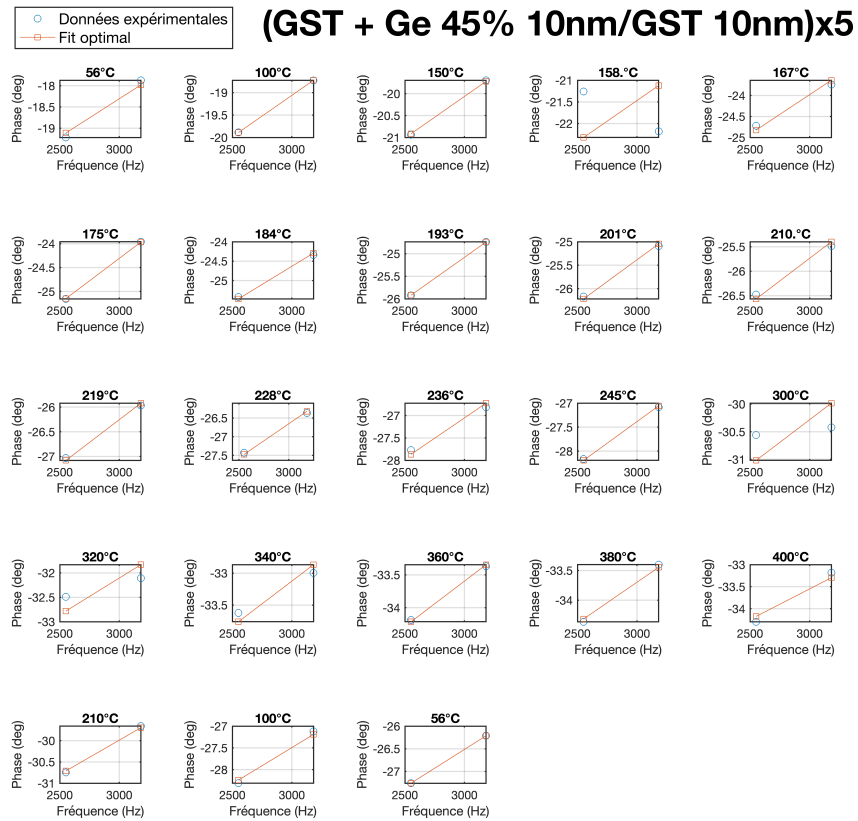


FIGURE B.4 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P05 ([GST + Ge 45% 10nm/GST 10nm]x5).

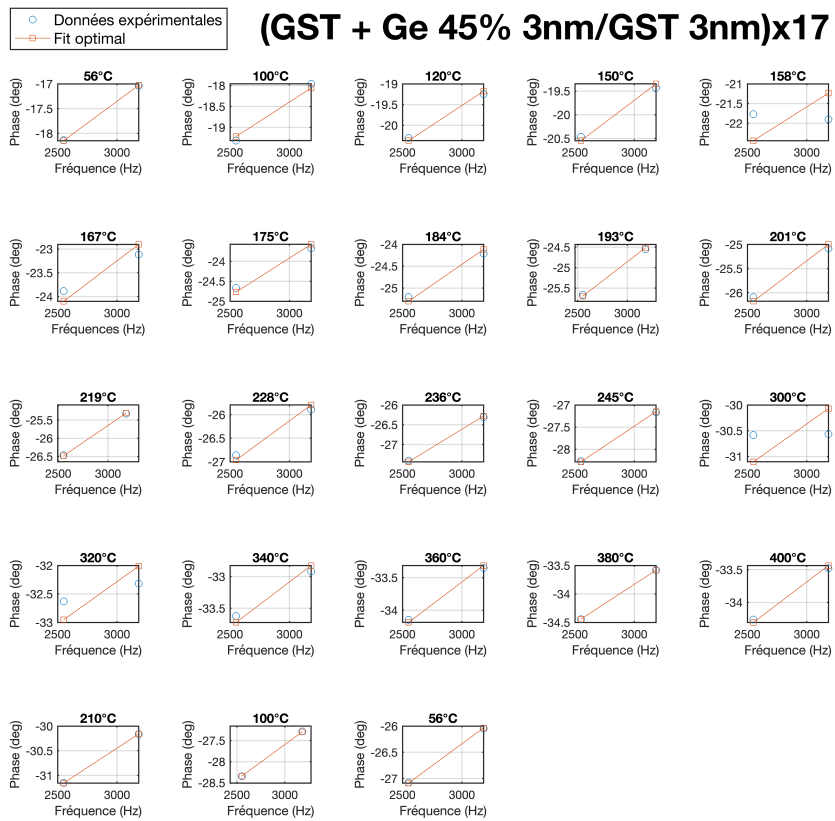


FIGURE B.5 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P17 ([GST + Ge 45% 3nm/GST 3nm]<sub>x17</sub>).



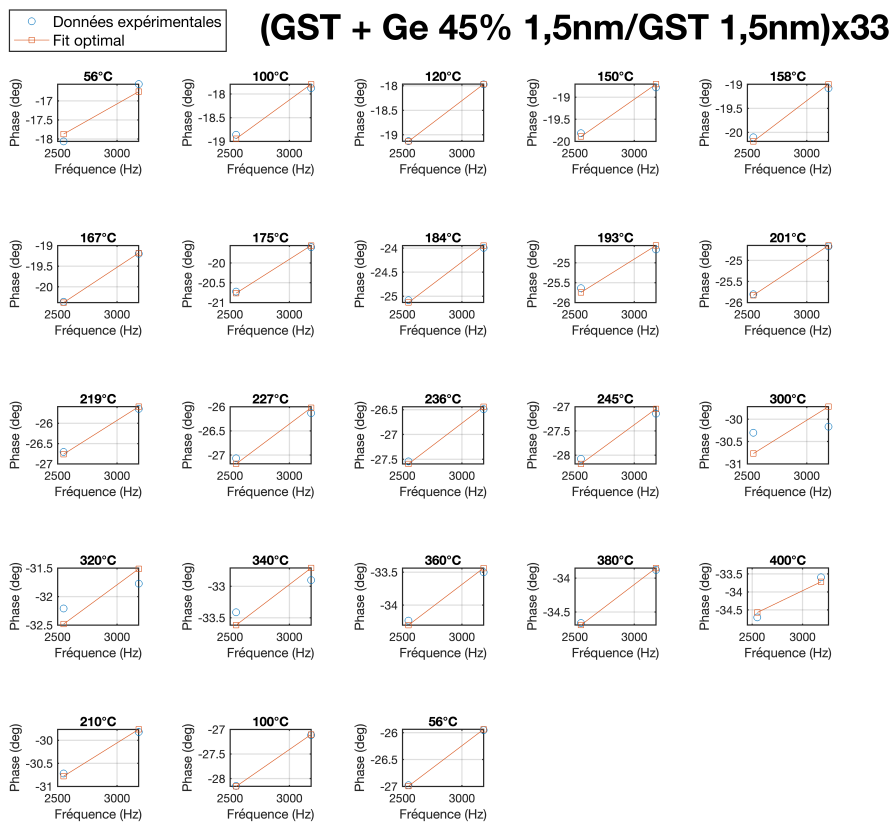


FIGURE B.6 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon P33 ([GST + Ge 45% 1,5nm/GST 1,5nm]<sub>x33</sub>).

## B.3 Fit optimaux pour les multicouches GGST/TiN

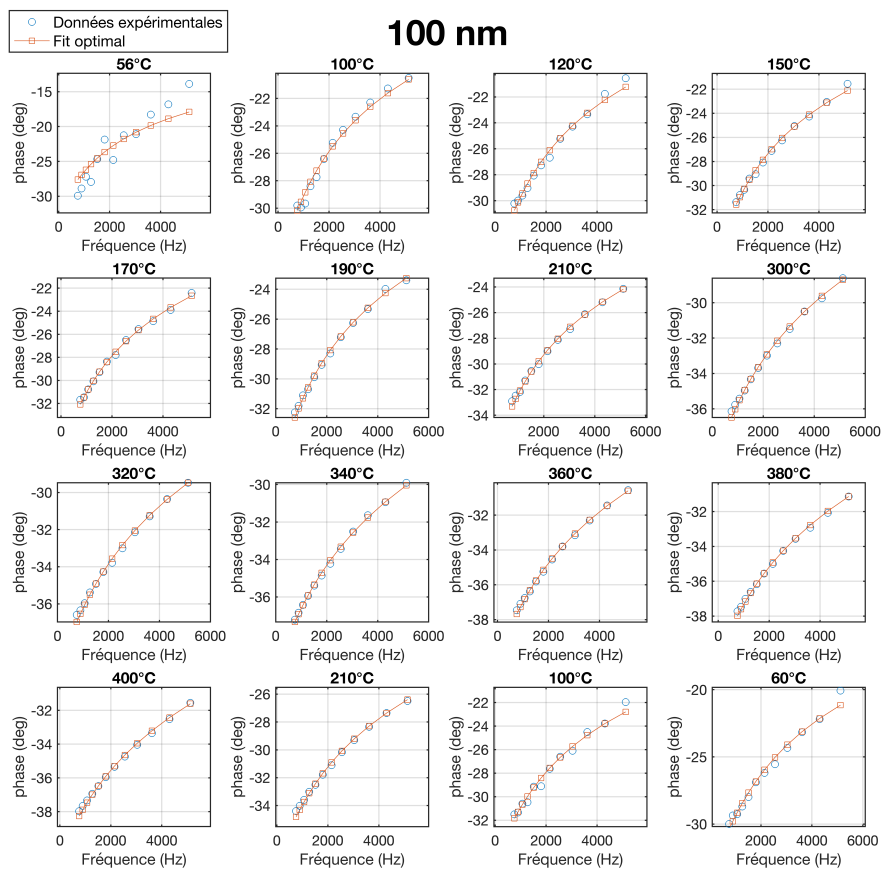


FIGURE B.7 – Données expérimentales avec les fit optimaux pour chaque température pour l'échantillon PT05 ([GST+Ge45% 10nm/TiN 10nm]x5).



**Études des propriétés thermiques de matériaux intégrés dans des mémoires à changement de phase :  
vers une optimisation thermique des dispositifs**

**Résumé :** Avec les progrès menés vers l'industrie 4.0 et le développement incessant de l'internet des objets, une quantité de données de plus en plus importante est produite chaque année. Ces données ont besoin d'être stockée et traitée, et pour ce faire de nouvelles technologies de mémoires non volatiles prometteuse sont mises en avant. C'est le cas des mémoires à changement de phase (PCRAM) qui sont étudiées dans ce travail de thèse. Ces mémoires stockent l'information à l'aide de variations au niveau de la structure atomique des matériaux à changement de phase (PCM) les constituant. Cependant, bien que les PCRAM soient prometteuses, de nombreuses innovations restent nécessaire afin qu'elles puissent être produites industriellement et implémentée à grande échelle. Les travaux réalisés ont permis la caractérisation thermique de nouveaux alliages de PCM incorporés sous forme d'échantillons multicouches de la température ambiante jusqu'à 450°C en utilisant la radiométrie photothermique modulée (MPTR) et périodique pulsée (PPTR). Les mesures expérimentales ont été couplées à un modèle théorique permettant de simuler le transfert thermique dans les couches minces. Ce modèle a été établi à l'aide du formalisme des quadripôles thermiques et de la méthode des transformées intégrales. Le couplage des données expérimentales et de la modélisation a permis à l'aide de méthodes inverses d'estimer les paramètres qui sont d'intérêt pour le bon fonctionnement des PCRAM.

**Mots-clés :** Radiométrie photothermique, Mémoire à changement de phase, Caractérisation thermique, Couches Minces

---

**Study of materials integrated in phase change memories thermal properties : towards a thermal  
optimization of devices**

**Abstract :** With the progress towards Industry 4.0 and the relentless development of the Internet of Things, more and more data is produced every year. This data needs to be stored and processed. Hence, new promising non-volatile memory technologies are being put forward. This is the case of phase change memories (PCRAM) which are studied in this thesis work. These memories store information using variations in the atomic structure of the phase change materials (PCM) that make them up. However, although PCRAMs are promising, many innovations remain necessary so that they can be produced industrially and implemented on a large scale. The work carried out allowed the thermal characterization of new PCM alloys incorporated in the form of multilayer samples from ambient temperature up to 450°C using modulated photothermal (MPTR) and periodically pulsed (PPTR) radiometry. The experimental measurements were coupled with a theoretical model allowing to simulate the thermal transfer in the thin layers. This model was established using the thermal quadrupole formalism and the integral transform method. The coupling of experimental data and modeling made it possible, using inverse methods, to estimate the parameters that are of interest for the proper functioning of PCRAMs.

**Keywords :** Photothermal radiometry, Phase change memory, Thermal characterization, Thin layers

---

**Unité de recherche**

UMR 5295 Université de Bordeaux, 33400 Talence France.