

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUES DES COUCHES MINCES SEMI-CONDUCTRICES DEPOSEES SUR DU VERRE PAR LA TECHNIQUE PHOTOPYROELECTRIQUE

I.Abdellaziz ^{*a}, I.Mellouki ^a; A.Gassoumi ^b;
M.Kanzari ^b; N.Yacoubi ^a

a UR Photothermie, composants électroniques et structure mécanique PCESM – NABEUL, Laboratoire Photopyroélectrique, IPEIN, BP 62 Merazka 8000, Nabeul – TUNISIA.

b Laboratoire de Photovoltaïque et Matériaux Semi-conducteurs-ENIT BP 37, Le belvédère 1002-Tunis, Tunisia - ^{*}Ines.a@voila.fr

RESUME

Dans ce travail nous avons introduit une nouvelle méthode basée sur la détection photopyroélectrique qui détermine simultanément la conductivité et la diffusivité thermiques des couches minces semi-conductrices déposées sur du verre.

Par ailleurs nous avons élaboré un modèle théorique à partir de la résolution de l'équation de la chaleur à une dimension dans les différents milieux constituant le détecteur pyroélectrique. La meilleure coïncidence entre les courbes théoriques et expérimentales du signal photopyroélectrique en fonction de la racine carré de la fréquence de modulation nous fournit les valeurs des propriétés thermiques des échantillons semi-conducteurs SnSb_2S_4 et $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ de diffusivité thermique respectivement $0,5 \cdot 10^{-5}$ et $0,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et de conductivité thermique respectivement 15,5 et $3,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

MOTS CLEFS

Photopyroélectrique, PVDF, conductivité thermique, diffusivité thermique, couches

1-INTRODUCTION

Les méthodes photothermiques sont des techniques récentes datant du milieu des années 70 [1]. Ces méthodes consistent à focaliser un faisceau lumineux modulé en fréquence sur la surface d'un échantillon qui va absorber une partie de ce rayonnement électromagnétique et, par une succession de processus non radiatifs, de la chaleur va être générée. Ainsi un gradient de température est créé au sein de l'échantillon dont l'analyse permet la caractérisation thermique de celui-ci. Plusieurs techniques, utilisant l'effet photothermique, ont été développées en vue d'applications très variées [2]. L'originalité de chacune de celles-ci réside dans le mode de détection des variations spatio-temporelles de la température.

La technique présentée dans ce travail est la détection photopyroélectrique. En effet, cette technique a été appliquée dans des divers domaines de sciences appliquées et technologies tels que la détermination des propriétés thermophysiques et optiques des matériaux dans leurs états : solide, liquide, transition de phase ou une combinaison de ces trois états [3-6].

Dans cette technique, l'échantillon exposé à une lumière modulée, est déposé ou placé en bon contact thermique avec un détecteur pyroélectrique. L'absorption de la lumière par le système échantillon/détecteur augmente la température dans le détecteur pyroélectrique par l'intermédiaire du processus de désexcitation non radiative, par conséquent l'apparition d'une différence de potentiel aux bornes du détecteur pyroélectrique due à l'effet pyroélectrique. Cette tension constitue le signal photopyroélectrique dont l'amplitude et la phase sont fonction des propriétés thermiques de l'échantillon à étudier [7].

2-MODELE THEORIQUE

Un capteur pyroélectrique est constitué d'un empilement de couches (Figure 1) :

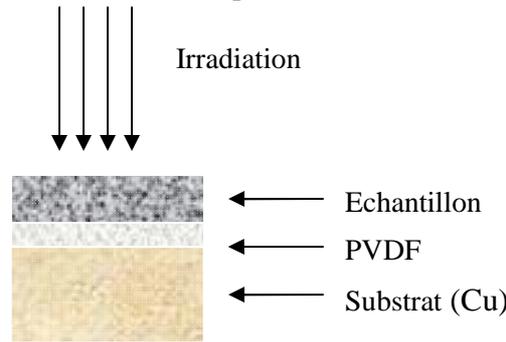


Figure 1: Capteur pyroélectrique

Le signal PPE est proportionnel à la moyenne spatiale de la température dans le film pyroélectrique qui est une conséquence du phénomène de conduction c'est la raison pour laquelle on néglige les phénomènes de conduction et de convection de la chaleur dans le présent modèle. Pour des petites sections transversales du faisceau laser gaussien l'approche unidimensionnelle du modèle est justifiée [8].

Si on considère que seul l'échantillon est supposé absorber la lumière incidente, les équations de la chaleur à 1 dimension dans les différents milieux (Figure 2) sont données par :

$$\frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} = \frac{1}{D_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} \quad \text{Pour } x \in [0, L_g] \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{1}{D_1} \frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{I_0 \alpha_1 \eta_1}{2K_1} \exp(\alpha_1 x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad \text{Pour } x \in [-L_1, 0] \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} = \frac{1}{D_p} \frac{\partial T_p}{\partial t} \quad \text{Pour } x \in [-L_p - L_1, -L_1] \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} = \frac{1}{D_b} \frac{\partial T_b}{\partial t} \quad \text{Pour } x \in [-L_p - L_1 - L_b, -L_p - L_1] \quad (4)$$

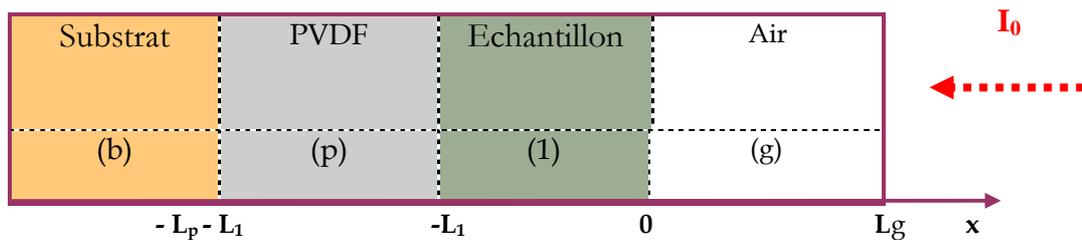


Figure 2: Modèle géométrique unidimensionnel de la diffusion de la chaleur dans la cellule photopyroélectrique l'échantillon et du détecteur pyroélectrique

Avec (g) : air, (1) : échantillon, (p) : détecteur pyroélectrique, (b) : support

Les solutions de ces équations différentielles sont de la forme : $\underline{T}_i = \underline{T}_i(x, \omega) e^{j\omega t}$ dont les amplitudes complexes dans chaque milieu sont données par :

$$T_g(x, \omega) = B_1 \exp(-\sigma_g x) \quad (5)$$

$$T_1(x, \omega) = B_2 \exp(\sigma_1 x) + B_3 \exp(-\sigma_1 x) - X_1 \exp(\alpha_1 x) \quad (6)$$

$$T_p(x, \omega) = B_4 \exp(\sigma_p x) + B_5 \exp(-\sigma_p x) \quad (7)$$

$$T_b(x, \omega) = B_6 \exp(\sigma_b x) \quad (8)$$

Où $B_i=1..6$ sont des coefficients complexes des champs de température dans les différents milieux.
 α_1 : Coefficient d'absorption optique de l'échantillon et η_1 : Taux de conversion de l'intensité lumineuse en chaleur par la désexcitation non radiative pris égal à 1 par la suite.

$X_1 = \frac{I_0 \alpha_1 \eta_1}{2K_1(\alpha_1^2 - \sigma_1^2)}$, $\sigma_i = \frac{1+j}{\mu_i} = (1+j)a_i$ et $a_i = \frac{1}{\mu_i} = \left(\frac{\pi f}{D_i}\right)^{1/2}$, μ_i est la longueur de diffusion thermique du milieu.

On s'intéresse dans le présent modèle, à déterminer le champ de température au niveau du détecteur pyroélectrique, on est amené à déterminer les constantes complexes B_4 et B_5 (équation (2.3)) à partir des équations de continuités de la température et du flux de chaleur aux différentes interfaces : fluide/échantillon, échantillon/détecteur, détecteur/support données par :

$$\begin{aligned} T_g(0, \omega) &= T_1(0, \omega) & K_g \frac{\partial T_g}{\partial x}(0, \omega) &= K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(0, \omega) \\ T_1(-L_1, \omega) &= T_p(-L_1, \omega) & K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(-L_1, \omega) &= K_p \frac{\partial T_p}{\partial x}(-L_1, \omega) \\ T_p(-L_p - L_1, \omega) &= T_b(-L_p - L_1, \omega) & K_p \frac{\partial T_p}{\partial x}(-L_p - L_1, \omega) &= K_b \frac{\partial T_b}{\partial x}(-L_p - L_1, \omega) \end{aligned}$$

On obtient un système de six équations à six inconnues, écrit sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ b_{g1} & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-\sigma_1 L_1) & \exp(\sigma_1 L_1) & -\exp(-\sigma_p L_1) & -\exp(\sigma_p L_1) & 0 \\ 0 & \exp(-\sigma_1 L_1) & -\exp(\sigma_1 L_1) & -b_{p1} \exp(-\sigma_p L_1) & b_{p1} \exp(\sigma_p L_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-\sigma_p(L_1+L_p)) & \exp(\sigma_p(L_1+L_p)) & -\exp(-\sigma_b(L_1+L_p)) \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-\sigma_p(L_1+L_p)) & -\exp(\sigma_p(L_1+L_p)) & -b_{bp} \exp(-\sigma_b(L_1+L_p)) \end{pmatrix} * \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \\ B_4 \\ B_5 \\ B_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X_1 \\ r_1 X_1 \\ X_1 \exp(-\alpha_1 L_1) \\ X_1 r_1 \exp(-\alpha_1 L_1) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

Soit $[R] * \vec{B} = \vec{C}$

Avec $b_{ij} = \frac{K_i \sigma_i}{K_j \sigma_j} = \frac{e_i}{e_j}$ pour $(i, j (i \neq j)) \in (g, 1, p, b)$, sont appelés les coefficients de transport thermique et e_i est l'effusivité thermique du milieu i .

B_4 et B_5 sont des solutions de cette matrice soit : $B = R^{-1}DC$, OÙ: $(R^{-1})_{i,j} = (\text{adj } R)_{ij} / (\det R)$

$$B_4 = \frac{1}{\det R} \sum_{i=1}^6 (\text{adj } R)_{i,4}(C)_i \quad \text{et} \quad B_5 = \frac{1}{\det R} \sum_{i=1}^6 (\text{adj } R)_{i,5}(C)_i \quad (11)$$

La moyenne spatiale de la température est définie au niveau du détecteur pyroélectrique par :

$$\langle T_p(\omega) \rangle = \frac{1}{L_p} \int_{-L_1-L_p}^{-L_1} T_p(x, \omega) dx = \frac{1}{\sigma_p L_p} \left[B_4 e^{-\sigma_p L_1} (1 - e^{-\sigma_p L_p}) - B_5 e^{\sigma_p L_1} (1 - e^{\sigma_p L_p}) \right] \quad (12)$$

En remplaçant les constantes B_4 et B_5 par leurs expressions dans l'équation (12) on trouve :

$$\langle T_p(\omega) \rangle = \frac{X_1}{\sigma_p L_p} \frac{\left[(1+b_{bp})(e^{\sigma_p L_p} - 1) + (b_{bp} - 1)(e^{-\sigma_p L_p} - 1) \right] \left[2(b_{g1} + r_1) - e^{-\alpha_1 L_1} \left[(1+b_{g1})(1+r_1)e^{\sigma_1 L_1} + (1-b_{g1})(r_1-1)e^{-\sigma_1 L_1} \right] \right]}{\left\{ (1+b_{g1})e^{\sigma_1 L_1} \left[(1+b_{p1})(1+b_{bp})e^{\sigma_p L_p} + (1-b_{p1})(1-b_{bp})e^{-\sigma_p L_p} \right] + (b_{g1} - 1)e^{-\sigma_1 L_1} \left[(1-b_{p1})(1+b_{bp})e^{\sigma_p L_p} + (1+b_{p1})(1-b_{bp})e^{-\sigma_p L_p} \right] \right\}} \quad (13)$$

Le signal photopyroélectrique donné par : $V_p(\omega, t) = \frac{pL_p}{\epsilon_r \epsilon_0} \langle T_p(\omega) \rangle \exp^{j\omega t}$ (14), est fonction des propriétés thermiques (K, D) de l'échantillon et des autres constituants du capteur.
p : coefficient pyroélectrique, ϵ_r : constante diélectrique relative de détecteur et ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide.

3-DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La chaîne de mesure (figure 3) de la détection photopyroélectrique comprend trois parties : une source d'excitation et un modulateur, une cellule photopyroélectrique et un système d'acquisition de données.

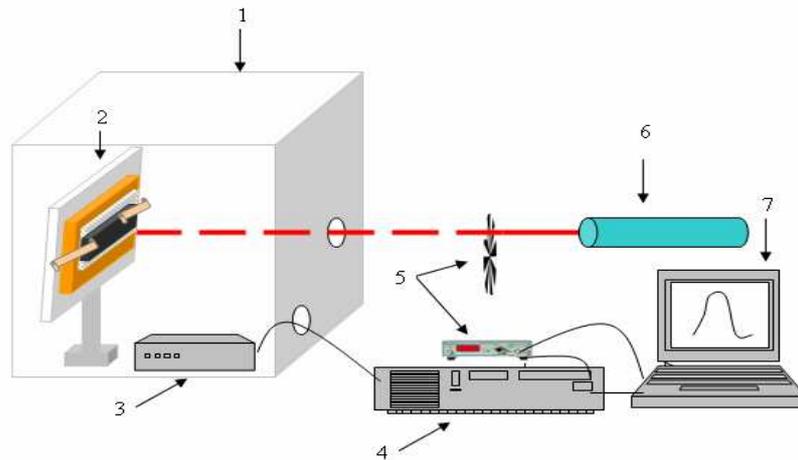


Figure 3 : Dispositif expérimental : 1-Cellule photopyroélectrique, 2-Détecteur pyroélectrique, 3- Convertisseur I-V, 4- Détection synchrone, 5- Chopper mécanique, 6- Source laser, 7-PC

La source d'excitation est un laser He-Ne de longueur d'onde 633 nm et de puissance 25 mW modulé avec un chopper mécanique de type SR540 à une fréquence variable entre 20 et 200 Hz. Cette intensité modulée est focalisée au niveau de la cellule photopyroélectrique constituée par un échantillon en contact thermique avec un détecteur pyroélectrique. L'ensemble est supporté sur un substrat en cuivre, d'épaisseur 6 mm, conducteur thermique agissant comme un radiateur thermique.

Le détecteur pyroélectrique est un film PVDF d'épaisseur 25 μm couvert des deux faces par deux couches en Al d'épaisseurs 1,5 μm chacune, assurant le bon contact électrique. Les valeurs des paramètres électriques et thermiques du film PVDF sont : 0,14 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la conductivité thermique, $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour la diffusivité thermique, $0,25 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ pour le coefficient pyroélectrique et 8,4 pour une constante diélectrique relative. Le contact thermique entre le détecteur pyroélectrique et l'échantillon est assuré par pression à l'aide de deux électrodes fixées sur un support en plexiglas. Dans notre cas nous avons utilisé une couche de SnSb_2S_4 et $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ déposée sur du verre d'épaisseurs respectifs 0,8 et 0,45 μm .

Un pré-amplificateur permet à la fois une adaptation d'impédance et une amplification du signal photopyroélectrique est conçue. Une détection synchrone de type EG&G 5210 recueille le signal photopyroélectrique du préamplificateur. L'amplitude et la phase du signal, obtenues à l'aide de la détection synchrone, sont collectées en fonction de la fréquence de modulation par un ordinateur via la liaison RS232.

4-RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour tracer l'amplitude et la phase photopyroélectrique théorique on a eu recours à un programme en langage Maple dans lequel on a introduit les valeurs de la conductivité et de la diffusivité du cuivre qui est le support et du verre sur lequel est déposée la couche et qui constitue le milieu

fluide dans le modèle théorique. Ces courbes sont tracées en fonction de la racine de la fréquence de modulation puisque la température au niveau du PVDF est fonction de $\sigma_i = \frac{1+j}{\mu_i} = (1+j)\sqrt{\frac{\pi f}{D_i}}$.

Les données sont extraites dans un domaine de fréquence supérieur à 20 Hz dans lequel le détecteur pyroélectrique est thermiquement épais.. La phase varie linéairement en fonction de la racine carrée de fréquence de modulation pour des fréquences inférieures à 110 Hz.

Les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique sont obtenues par l'ajustement des courbes théorique et expérimentales de l'amplitude et de la phase photopyroélectrique.

La meilleure coïncidence entre les courbes théoriques et expérimentales de l'amplitude et de la phase PPE pour les couches SnSb₂S₄ et Sn₂Sb₂S₅ déposées sur du verre sont obtenues pour les valeurs de la conductivité et la diffusivité thermiques illustré dans le tableau 1. L'incertitude calculé de type A est de l'ordre de 0,2 (Wm⁻¹ K⁻¹) sur les valeurs de la conductivité et de 0,05 (10⁻⁶m²s⁻¹) sur les valeurs de la diffusivité thermique.

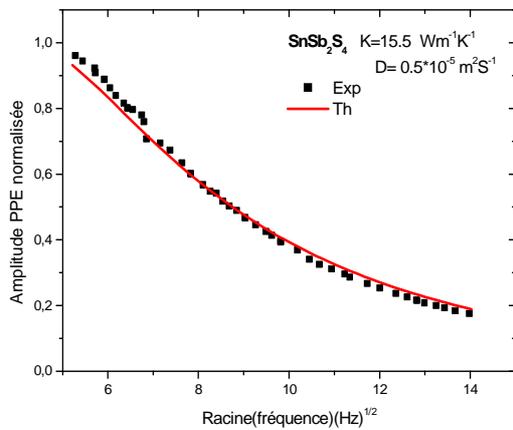


Fig4.a

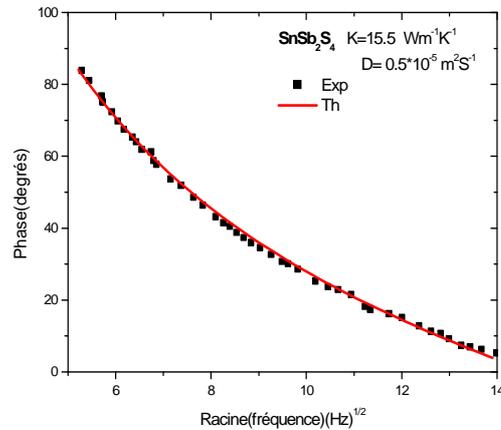


Fig4.b

Figure 4 : Variations théorique et expérimentales de l'amplitude normalisée (Fig4.a) et de la phase (Fig4.b) en fonction de la racine carrée de la fréquence de modulation pour l'échantillon SnSb₂S₄

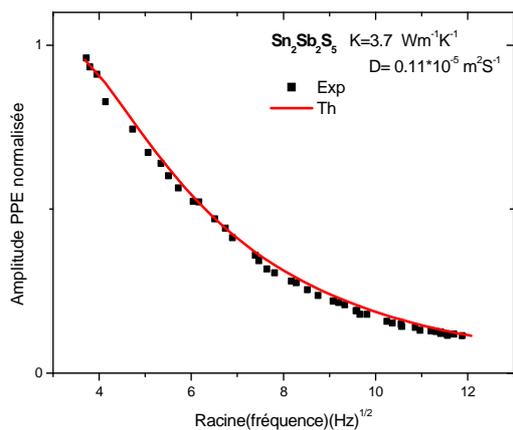


Fig5.a

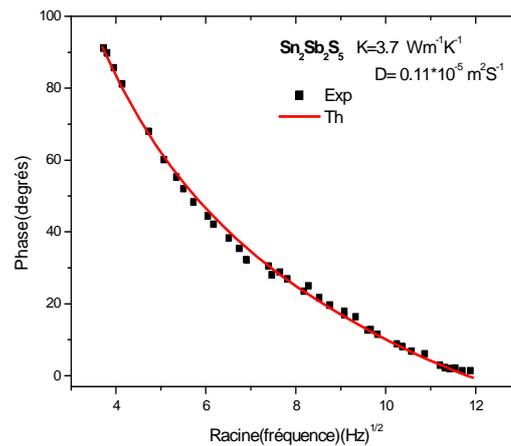


Fig5.b

Figure 5 : Variations théorique et expérimentales de l'amplitude normalisée (Fig5.a) et de la phase (Fig5.b) en fonction de la racine carrée de la fréquence de modulation pour l'échantillon Sn₂Sb₂S₅

	Diffusivité thermique ($10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Conductivité thermique ($\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$)
SnSb_2S_4	5	15,5
$\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	1,1	3,7

Tableau1: propriétés thermiques des couches SnSb_2S_4 et $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ semi-conductrices déposées sur du verre

6-CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons montré qu'en utilisant la technique photopyroélectrique on mesure simultanément la conductivité et la diffusivité thermique des couches minces semi-conductrices déposée sur du verre.

La technique photopyroélectrique présente l'avantage d'être non destructive grâce à la faible puissance utilisée et simple dans sa manipulation. De ce fait nous avons élaboré un nouveau modèle théorique qui, par comparaisons aux données expérimentales, nous a permis de déterminer la diffusivité et la conductivité thermique des couches minces semi-conductrice à savoir SnSb_2S_4 et $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$.

Dans un futur proche, cette méthode va s'élargir à l'étude des propriétés thermiques d'autres échantillons d'état différents (métaux, liquides) ainsi qu'aux propriétés optiques.

7-REFERENCES

- [1]: Rosencwaig A., Gerso A., J .Appl.Phys, p.64, (1976).
- [2]: Almond D. et Patel P., Photothermal Science and Techniques, E .R. Dobbs et S .B Palmer Chapman & Hall Edition, p 23, (1996).
- [3] J.A.Balderas-López , A.Mandelis, Self-consistent photothermal techniques: Application for measuring thermal diffusivity in vegetable oils , Rev. Sci. Instrum Vol 74, p 700-702, (2003) .
- [4] M.Aravind, P.C Fung, Thermal parameter measurements of bulk YBCO superconductor using PVDF transducer, Measurement Science and Technology, Vol 10, p 4634-4639, (1999) .
- [5] S. Bauer and S. B. Lang, Pyroelectric polymer electrets, IEEE Trans. Dielectrics And Electrical Insulation, p 3647-676, (1996).
- [6] A. Mandelis and M. M. Zver, Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids, J. Appl. Phys., vol. 57, p 4421-4430, (1985) .
- [7] Abdellaziz.I, Mellouki .I, Bennaji .N and Yacoubi .N, investigation of thermal Properties of bulk GaSb Doped Zn and Silicon by Photopyroelectric Method, Communication internationale MADICA 29-31 October 2008, Maroc.
- [8] Mihai. C, Investigation of layered systems by photothermal methods with periodic excitation, Chapter 2 in 'Thermal wave physics and related photothermal techniques: basics principles and recent developments', Editor E.Marin, Transword research network, 2009.