

Modélisation du transfert thermique entre une micropointe-sonde chauffée et un échantillon. Application à l'étude de la conductivité thermique de films minces

A. Ould-Abbas, A. Guermoudi, M. Madani, O. Zeggai, M. Bouchaour, D. Trari, M. Boukais, N-E. Chabane-Sari, B. Benyoucef

Unité de Recherche de Matériaux et Energies Renouvelables (URMER), Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen, BP 119 Tlemcen 13000

Email: aouldabbes@yahoo.fr

Résumé: Ce travail concerne l'étude de la conductivité thermique de films minces par microscopie thermique à sonde locale (Scanning Thermal Microscopy : SThM). Cette technique est basée sur l'analyse de l'interaction thermique entre une micropointe –sonde chauffée et un échantillon, elle offre la possibilité de sonder la matière au niveau de volume de taille micrométrique. Nous étudions un nouveau modèle de prédiction de la mesure avec le SThM. Ce modèle permet non seulement l'étalonnage de la méthode pour la mesure de la conductivité thermique de matériaux massifs mais également de préciser et de mieux décrire le couplage thermique sonde-échantillon ainsi d'estimer à partir de son inversion la conductivité thermique de films minces.

Mots clés: conductivité thermique ; microscopie thermique à sonde locale ; pointe thermique ; résolution en profondeur ; films minces.

1. Introduction

La valeur de la conductivité thermique, définie par Fourier et déterminée expérimentalement, caractérise de manière locale un matériau mais ne donne pas d'information sur le détail du transport de la chaleur par conduction. L'explication de cette propriété et de résultats de mesures exige la compréhension des phénomènes microscopiques associés. De nombreuses méthodes photothermiques sont, à l'heure actuelle, applicables aux couches minces. La plupart d'entre elles restent cependant inefficaces lorsque l'épaisseur des films est sub-micrométrique. La microscopie thermique à sonde locale pourrait aller au-delà des limites de ces métrologies.

Donc, la microscopie thermique à sonde locale (SThM : Scanning Thermal Microscopy)[1][2] est une science récente. Développée depuis le milieu des années 80, elle permet l'étude des champs de température et des propriétés thermiques des matériaux aux échelles micrométrique et nanométrique. Les performances de cet instrument dépendent essentiellement de la sonde thermique mise en œuvre. La particularité de cette approche réside dans l'utilisation d'une sonde thermique venant en contact avec la surface d'un échantillon. Le balayage de cette surface couplé à l'analyse de l'évolution thermique de la sonde fournit une représentation de la répartition des propriétés thermiques des matériaux. Les performances de cet instrument reposent principalement sur les caractéristiques de la sonde thermique utilisée [3].

Notre but est basé sur l'étude de films minces de silicium mésoporeux d'épaisseurs variant de 20 nm à 7,2 µm par un modèle développé, celui développé par Lefèvre et al.[4] pour établir une courbe d'étalonnage du SThM dans le régime continu (DC) du mode "contraste de conductivité thermique", tel que nous décrivons une nouvelle description du couplage thermique entre la sonde et un échantillon monocouche. Des mesures sous vide de l'appareil ont permis l'étude de validité de notre modèle et de préciser les possibilités de la méthode.

2. Expérimental

2.1. Description de la sonde thermique

L'élément clé de tout SThM est la sonde microthermique. La pointe utilisée a été inventée par *Dinwiddie et al.* en 1994 [5]. Elle est constituée d'un bras de levier ayant en son extrémité une sonde constituée d'un élément thermorésistif (Figure 1). Le bras de levier est fabriqué à partir d'un fil de type Wollaston : fil d'argent d'un diamètre de 75 µm contenant un filament de platine/10% rhodium d'un diamètre de 5 µm. L'élément thermorésistif est obtenu en attaquant par électrochimie le fil sur une longueur approximative de 200 µm : l'épaisseur d'argent qui enveloppe le filament de platine est ainsi supprimé. Une fois dénudé, le filament est plié en forme de V pour donner à la pointe sa forme finale. La constante de raideur du microlevier est annoncée par le constructeur de 5 à 6 N.m⁻¹ et sa fréquence propre de résonance de l'ordre de 10 kHz [6].

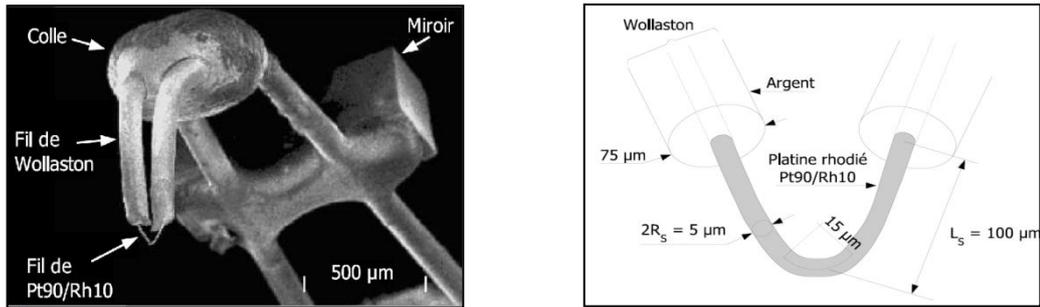


Figure 1: Image d'une pointe SThM obtenue par microscopie électronique à balayage. (a) vue générale du microlevier et de la pointe. (b) vue de la pointe[7] et [8].

Les données thermophysiques du Wollaston sont données dans les tableaux suivants :

Tableau1 : Caractéristiques thermophysiques de la sonde [6].

	Conductivité thermique $K_{20^{\circ}C}$ (W/m/K)	Masse volumique ρ (kg/m ³)	Chaleur spécifique C_p (kJ/kg/K)	Diffusivité thermique D (m ² /s)	Résistivité électrique $\rho_{e20^{\circ}C}$ (Ohm.m)	Coefficient thermique de résistivité α (K ⁻¹)
Wollaston	429	10500	0,237	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Platine rhodié	38	19900	0,15	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$19 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$

La longueur L de la pointe est de l'ordre $100 \cdot 10^{-6}$ (m) et de rayon $r = 2,5 \cdot 10^{-6}$ [6].

2.2. Principe de la mesure thermique

Dans le mode "contraste de conductivité thermique", l'élément résistif de la sonde thermique est chauffé par effet joule et a simultanément les rôles de source excitatrice de l'échantillon et de détecteur [8]. Comme représenté sur la figure 3, la pointe constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone et le circuit électrique possède une boucle de rétroaction sur la tension V_{out} d'équilibre du pont. Cette dernière permet de garder la sonde à température (température moyenne sur la longueur de l'élément thermorésistif) constante.

Lorsque la sonde est balayée en surface de l'échantillon, une quantité de chaleur est transférée de la pointe chauffée vers l'échantillon. Ce transfert de chaleur produirait une diminution de la résistance électrique de la pointe en la refroidissant d'où un déséquilibre du pont. La boucle de rétroaction sensible à ce déséquilibre permet le réajustement de la tension appliquée au pont afin que ce dernier retrouve son équilibre : la tension appliquée au pont augmente jusqu'à ce que la pointe, davantage chauffée par effet Joule, retrouve sa résistance électrique (sa température) initiale.

Tandis que la surface de l'échantillon est balayée par la sonde chauffée, les variations de pertes de flux de la sonde sont mesurées en contrôlant la tension V_{out} aux bornes du pont de Wheatstone. Les variations de cette tension sont utilisées pour créer le contraste des images thermiques. Une résistance variable de contrôle, R_c , constitue la dernière branche du pont. Cette résistance de contrôle permet à l'utilisateur de fixer la température de fonctionnement T_{op} de la sonde durant les mesures. Le temps de réponse du dispositif qui correspond à ce mode est de 10 à 30 μ s.

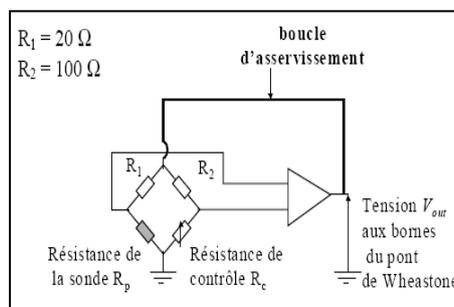


Figure 2: Schéma simplifié du circuit électrique correspondant au mode de fonctionnement « Température constante » du SThM.

2.3. Transferts thermiques de la sonde vers l'échantillon

De manière générale, le transfert thermique pointe-échantillon est caractérisé, en microscopie à sonde locale, par différents mécanismes de transferts de chaleur fortement dépendants de l'environnement de la pointe et de la zone étudiée. Pour des mesures réalisées sous air ambiant, ces mécanismes incluent les mécanismes de transferts à distance : rayonnement et conduction à travers l'air et ceux au contact entre deux solides : transfert par conduction directe solide-solide et via le film d'eau adsorbé en surface de l'échantillon et de la pointe (figure 3)

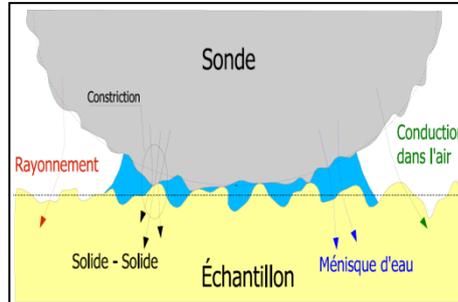


Figure 3: Schématisation de la sonde en contact avec l'échantillon.
(Le rayonnement est négligé dans cette étude).

2.4. Préparation des échantillons

Afin d'évaluer les capacités du SThM à la caractérisation de films minces d'épaisseurs sub-micrométriques, nous avons réalisé une analyse, via l'approche de la mesure que nous avons développée, sur des films minces de silicium mésoporeux.

Les structures poreuses sont obtenues par traitement anodique de substrat de Si de type p, d'orientation (100) et de résistivité 0,01-0,025 W.cm. Cette attaque électrochimique est effectuée dans une solution de HF(48%) : C₂H₅OH de 1 : 1 sous des densités de courant différentes. La densité de courant ainsi que le temps d'attaque choisis permet de réaliser des couches de porosités et épaisseurs différentes. Le type de dopage influence la nature du SiP tel que pour le type p+, on obtient le *silicium mésoporeux* qui possède une taille des cristallites variant de 10 à 100 nm tandis que pour le type p des structures de silicium nanoporeux sont obtenus pour des tailles de cristallites de 1 à 5 nm. Après le traitement électrochimique, les échantillons sont rincés à l'eau désionisée et séchés sous flux d'azote.

Les échantillons utilisés sont des films minces de silicium mésoporeux de différentes porosités (30 %, 54 % et 80 %) et de différentes épaisseurs (allant de 20 nm à 7,2 μ m) sur substrat de silicium monocristallin (tableau 3). Pour les échantillons de l'étude, le diamètre des cristallites est compris entre 10 et 20 nm.[9]

Tableau 2 : Caractéristiques des films minces de silicium mésoporeux étudiés

Porosité		
30 %	54 %	80 %
Epaisseurs des films minces de silicium mésoporeux (nm)		
1880		5640
1630		4700
1160		3290
690	7200	2000
573	5600	1620
382	4400	1120
286	2800	838
190	1400	559
95	700	279
38	200	112
20	20	60
Conductivité thermique k_1 ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ²³		
4 - 6	3-5	0.8-1.6

3. Modèle proposé par Lefèvre

Gomès et al. [7] avait proposé un modèle, tel que, la pointe thermique est décrite par deux ailettes thermiques dans l'approche théorique de Lefèvre et al. L'étude des symétries de l'ensemble sonde-échantillon en contact permet en effet de simplifier le problème thermique. Il existe un plan vertical Π divisant ce système en deux (figure 4). Par ailleurs, la courbure du fil au contact est négligée. La section des deux ailettes alors considérées est supposée constante et isotherme (le nombre de Biot pour ces ailettes étant très inférieur à l'unité [10][11]).

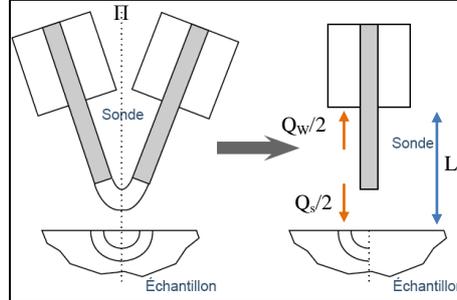


Figure 4 : Passage du dispositif réel à la schématisation des ailettes

Q_s , le flux transmis à l'échantillon, Q_w , le flux transmis au fil de Wollaston et L la demi-longueur de la pointe (ou longueur des ailettes).

3.1. Réponse d'un échantillon monocouche

La description de l'échantillon que nous avons considérée est représentée sur la figure 5. Un film mince d'épaisseur e (milieu 1) est localisé à la surface d'un substrat solide homogène semi-infini s'étendant de $z = e$ à $z = \infty$ (milieu 2). Le milieu 1 est également supposé homogène.

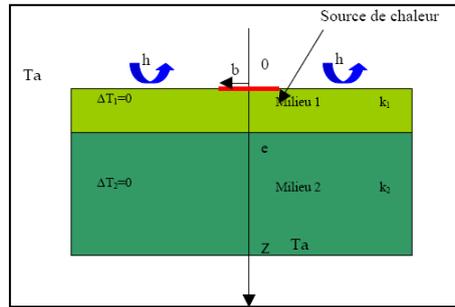


Figure 5 : Représentation de l'échantillon monocouche

Les caractéristiques thermiques de l'échantillon sont définies par :

- k_1 et k_2 , les conductivités thermiques du milieu 1 et du milieu 2, b est le rayon du couplage thermique.

3.2.1. Modèle monocouche - Régime continu

La température moyenne de l'aire chauffée, c'est à dire à l'extrémité des ailettes en contact avec l'échantillon (à $z = L$), est donnée par :

$$\langle \theta_{surface} \rangle = \langle T_{surface} \rangle - T_a = \langle T_1 \rangle = 2\phi \int_0^{\infty} dq \frac{J_1^2(dq)(1 + \Re)}{-iqk_1\chi_1(1 + \Re)} \quad (1)$$

$$avec \chi_1 = \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha_1} - q^2}$$

Avec q est la variable dans l'espace de Fourier et α : Coefficient thermique de résistivité du milieu 1 (K^{-1})

On peut mettre cette relation sous la forme d'une simple expression faisant intervenir un terme F , caractéristique de la géométrie de la source et des propriétés thermiques de l'échantillon :

$$\langle \theta_1 \rangle = \frac{1}{F} Q_s \quad (2) \text{ où } F_{mc} = \left(\frac{1}{\pi b^2} \int_0^{\infty} dq \frac{2J_1^2(dq)(1 + \Re)}{-iqk_1\chi_1(1 + \Re)} \right)^{-1} \quad (3)$$

Dans la configuration d'un régime continu, $\omega = 0$. On a donc :

$$F_{mc} = \left(\frac{1}{\pi b^2} \int_0^{\infty} \frac{2(1 + \Re)J_1^2(dq)}{q^2 k_1(1 + \Re)} dq \right)^{-1} \quad (4) \quad avec \Re = \frac{(k_1 - k_2)}{(k_1 + k_2)} e^{-2qe}$$

L'expression liant les propriétés de l'échantillon : k_1 , k_2 et e avec la variation de la puissance dissipée par effet Joule, $\Delta P/P$:

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{V_{pec}^2 - V_{phc}^2}{V_{pec}^2} = \frac{3}{4} \frac{GF_{mc}}{2GG_{pt} + (2G_{pt} + G)F_{mc}} \quad (5)$$

C'est cette dernière relation que nous utiliserons dans notre étude de films minces. On notera que G_{pt} , la conductance de la pointe, peut être estimée à partir des caractéristiques dimensionnelles et thermiques de la pointe :

$$G_{pt} = k_{pt} \frac{S}{L} \quad (6)$$

Où k_{pt} est la conductivité thermique du platine rhodié, S la section de la pointe et L sa demi-longueur.

La conductance G de l'échange thermique et le rayon du couplage thermique b sont deux grandeurs inconnues. Leurs valeurs effectives peuvent être déterminées pour chaque pointe thermique lors de leur étalonnage avec des échantillons massifs.

3.3. Conductance thermique de l'interaction pointe - échantillon

Nous nous sommes assurés de travailler avec une température de pointe > 100 °C pour éviter la présence d'un ménisque d'eau en surface des échantillons pour l'ensemble de nos études. Dans ces conditions, le couplage thermique pointe-échantillon peut être décrit par une conductance thermique G donnée par :

$$G = G_g + G_{sol-sol} \quad (7)$$

Où G_g et $G_{sol-sol}$ sont respectivement la conductance thermique du couplage à travers le gaz environnant et celle à travers le contact solide-solide. $G_{sol-sol}$ a été estimée par utilisation de la relation (9):

$$G_{sol-sol} = 2\pi k_{seff} b_c \quad (8)$$

Où k_{seff} est la conductivité thermique effective donnée par :

$$k_{seff} = \frac{k_{pt} \cdot k_s}{k_{pt} + k_s} \quad (9)$$

L'équation (7) peut donc être écrite de la forme suivante :

$$G_{sol-sol} = G_g + 2\pi b_c \frac{k_{pt} \cdot k_s}{k_{pt} + k_s} \quad (10)$$

4. Résultats et discussion

4.1. Mesures réalisées par SThM du Silicium mésoporeux

Après avoir effectué des mesures en balayage avec le SThM, nous nous sommes rendu compte que la pointe "s'encrassait". En fait, la pointe en balayant arrache du silicium mésoporeux et ce dernier reste collé au bout de la pointe. Afin d'éviter ce phénomène, les mesures ont été effectuées ponctuellement (vitesse de balayage nulle). Nous nous sommes assuré au préalable que les résultats trouvés en mesures ponctuelles étaient semblables à ceux trouvés lorsque la pointe balaye (balayage lent donc régime quasi-stationnaire) la surface. Pour éliminer tout ménisque d'eau en surface des échantillons, les mesures ont été réalisées avec une température de pointe de l'ordre de 100 °C [9].

Les valeurs obtenues des différents paramètres sont les suivantes :

$G = (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$ et $b_{eq} = (0,5 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Pour cette pointe, b_c tend vers 0 et n'a pas été pris en compte. La figure 6 montre l'évolution du signal $\Delta P/P$ en fonction de l'épaisseur du film mince pour chaque porosité étudiée. Les valeurs expérimentales sont représentées par des points et les valeurs obtenues avec notre modèle par des courbes.

La valeur de k_2 utilisée dans nos simulations est celle du substrat en silicium monocristallin soit $147 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Les valeurs de k_1 (pour chaque porosité étudiée) sont celles obtenues à partir de la courbe d'étalonnage de la pointe thermique utilisée et des mesures expérimentales avec le SThM lorsque la mesure n'est plus affectée par la présence du substrat. Les valeurs de k_1 de 3,4, 2,1 et 1,5 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ont été utilisées pour les porosités de 30 %, 54 % et 80 % respectivement. ($\Delta P/P$ est estimée à 3 % pour ces mesures).

On vérifie sur cette figure que la valeur du rapport $\Delta P/P$, pour une épaisseur de film donnée, est d'autant plus faible que la porosité du film est élevée. Il en est de même pour la conductivité thermique du film puisque la conductivité thermique du substrat ne varie pas d'un échantillon à un autre.

Pour ce matériau, la mesure est en fait sensible à la conductivité thermique effective d'un matériau anisotrope. Les parois des cristallites diffusent les phonons et par conséquent réduisent la conductivité thermique transverse du silicium. Par ailleurs, la présence des pores et l'effet de confinement, lié au très faible diamètre des cristallites (diamètre variant de 10 à 20 nm ; $l_p = 40 - 260 \text{ nm}$ dans le Si) contribuent également à la réduction de la conductivité thermique effective du matériau sondée par le microscope.

On constate également que la mesure est d'autant plus sensible à l'épaisseur, e , du film que la porosité, i.e. la conductivité thermique de ce film, est faible.

On vérifie que pour un b de $0,5 \mu\text{m}$, la résolution en profondeur de microscope est inférieure à $4 * b$ soit $2 \mu\text{m}$.

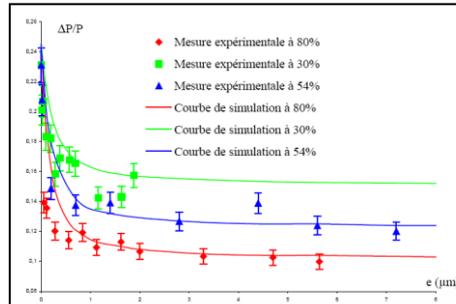


Figure 6 : Evolution du signal $\Delta P/P$ en fonction de l'épaisseur de silicium mésoporeux[9].

La figure 6 montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et les courbes de simulations pour des épaisseurs de films supérieures au micromètre et ceci quelle que soit la porosité. Pour les épaisseurs inférieures au micromètre, les courbes de simulations surestiment le signal obtenu avec le SThM. Différentes suggestions peuvent être émises pour interpréter ce phénomène :

- La modélisation de l'échantillon de silicium mésoporeux comme un matériau isotrope n'est plus appropriée pour des épaisseurs de films inférieures au micromètre,
- La conductivité thermique du silicium mésoporeux change radicalement (figure 6), lorsque l'épaisseur de film est inférieure au micromètre.

Pour de si petites épaisseurs de films, les phénomènes de constriction à l'interface film –substrat interviennent dans la mesure.

Les valeurs de conductivités thermiques, reportées sur la figure 7, ont été déterminées par inversion de notre modèle avec la méthode de Gauss pour chaque épaisseur de film analysée. Elles correspondent au meilleur accord entre les données expérimentales (figure 6) et les simulations du signal $\Delta P/P$ avec notre modèle.

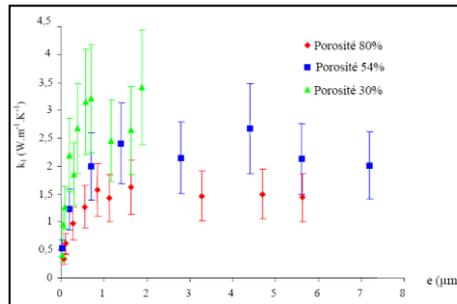


Figure 7 : Evolution de la conductivité thermique des films minces en fonction de leur épaisseur[9].

Nous pouvons remarquer (figure 7), que la conductivité thermique des films minces, quelle que soit la porosité, augmente avec l'épaisseur du film jusqu'à une valeur maximale de $e = 1 \mu\text{m}$. Ce comportement de la conductivité thermique du silicium poreux a récemment été observé à partir de simulations Monté Carlo sur le transport des phonons dans le silicium nanoporeux.

4. Conclusion

La résolution en profondeur du SThM, dans le cadre de l'étude de films minces, est faible et fortement liée à la sensibilité à la conductivité thermique du dispositif ainsi qu'à l'aire de contact thermique mis en jeu entre la pointe et l'échantillon.

L'étude de films minces de silicium mésoporeux a permis de valider un modèle pour les épaisseurs de film micrométriques. Les valeurs de conductivité thermique pour des films minces de différentes porosités, estimées par une approche de la mesure avec le SThM, sont en accord avec celles obtenues par spectrométrie Raman. Pour les films d'épaisseurs submicrométriques, les conductivités thermiques estimées sont des données effectives relatives au système film mésoporeux - interface.

Quels que soient les matériaux analysés, les incertitudes sur nos estimations de conductivités thermiques sont très élevées. Elles sont principalement liées aux incertitudes du fait de la non maîtrise des conditions de contact sonde – échantillon (rugosité et non reproductibilité de la pointe).

Nomenclature

Lettres latines

e	Epaisseur, m
e_{\min}	Résolution en profondeur du SThM, m
G	Conductance de l'échange thermique pointe – échantillon, $W.K^{-1}$
G_{Pt}	Conductance thermique de la sonde, $W.K^{-1}$
G_W	Conductance de l'échange thermique sonde-Wollaston, $W.K^{-1}$
K	Conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
L	Longueur, m
R_C	Résistance électrique variable du pont de Wheatstone, Ω
S	Surface, m^2
V_{out}	Tension d'équilibre du pont, V
V_p	tension mesurée aux bornes du fil thermorésistif, V

Lettres grecques

Ω	Pulsation
$\Delta P/P$	Rapport de puissance

Indices

a	Température ambiante AC
	Composante alternative
bal	Balistique
bulk	Matériau massif
DC	Composante continue
e	Electronique
ec	En contact
eq	Equivalent
g	gaz environnant
hc	Hors contact
s	Echantillon massif
sol-sol	Solide - solide

Références bibliographiques:

- [1] L. Thiery, *Microsondes thermoélectriques*, Techniques de l'Ingénieur, R2765.
- [2] T. Ando, *Nanotechnology* 23, 062001, 2012.
- [3] B. Walter, *Fabrication de micro-résonateurs haute fréquence pour la microscopie à force atomique sur des objets biologiques*, Thèse de doctorat en « Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications », Université de Lille 1, 2011.
- [4] S. Lefèvre, S. Volz, J.B. Saulnier et al., *Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscope*, *Rev. of. Sci. Instrum.* 74 (4), pages 2418-2423, 2003.
- [5] R.B. Dinwiddie, R.J. Pylkki, P.E. West, *Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope*, *Thermal Conductivity* 22 ed. T.W. Wong (Technomic Publishing Co., Lancaster), pages 668-677, 1994.
- [6] User's Manual Addendum, *Specifications Scanning Thermal Microscope Option*, Topometrix Corporation, 1997.
- [7] S. Gomès, N. Trannoy and P. Gossel, *D.C Thermal Microscopy: Study of the thermal exchanges between a probe and a sample*, *Meas. Sc. Technol.* 10, pages 805-811, 1999.
- [8] S. Lefèvre, *Modélisation et élaboration des métrologies de microscopie thermique à sonde locale résistive*, Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 2004.
- [9] L. DAVID, *Développement de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces Application aux céramiques pour le nucléaire*, Thèse INSA de Lyon, pages 146-152, 2006.
- [10] S. Gomès, *Contribution théorique et expérimentale à la microscopie thermique à sonde locale : calibration d'une pointe thermorésistive, analyse des divers couplages thermiques*, Thèse de doctorat de l'Université de Reims, 1999.
- [11] A. Majumdar, *Scanning Thermal Microscopy*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29, pages 505-585, 1999.