Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réflectométrie rapide

Eliane Amin Chalhoub

▶ **To cite this version:**

Eliane Amin Chalhoub. Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réflectométrie rapide. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2081 . tel-00635322

HAL Id: tel-00635322

https://theses.hal.science/tel-00635322

Submitted on 25 Oct 2011

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ECOLE DOCTORALE
SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE : GREMI

THÈSE présentée par :

Eliane AMIN CHALHOUB

soutenue le : **10 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique Energétique**

Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réflectométrie rapide

THÈSE dirigée par :

Pr. N. Semmar	Professeur des universités	Université d'Orléans
Pr. C. Boulmer-Leborgne	Professeure des universités	Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Pr. F. Garrélie	Professeure des universités	Université de Saint-Etienne
Pr. J.L. Battaglia	Professeur des universités	Université de Bordeaux 1

JURY :

Dr P. Delaporte	Directeur de recherche-Président du jury	Université de la Méditerranée
Pr. F. Garrélie	Professeure des universités	Université de Saint-Etienne
Pr. J.L. Battaglia	Professeur des universités	Université de Bordeaux 1
Dr P. Echegut	Directeur de recherche	CNRS - Orléans
Dr D. Rochais	Chargé de recherche	CEA - le Ripault
Pr. C. Boulmer-Leborgne	Professeure des universités	Université d'Orléans
Pr. N. Semmar	Professeur des universités	Université d'Orléans

Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réflectométrie rapide

Eliane AMIN CHALHOUB

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés) de l'Université d'Orléans. Pour cela, je débute mes remerciement avec un 'Merci' au directeur Monsieur Jean-Michel Pouvesle de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur Nadjib Semmar. Je suis heureuse de lui exprimer ma gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a donnés ainsi que pour sa passion scientifique si enthousiaste et contagieuse. Je remercie également Madame Chantal Leborgne (co-directrice de thèse) pour ses conseils mais aussi pour son soutien.

Je remercie Monsieur Jean-Luc Battaglia et Madame Florence Garrélie pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs conseils concernant le manuscrit. Mes remerciements s'adressent également à Madame Nadège Caron et Messieurs Denis Rochais, Patrick Echegut et Philippe Delaported'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie aussi toute l'équipe 'Laser' et ceux qui ont directement contribué à l'avancement de ce travail et pour leur intérêt envers ce projet.

J'exprime aussi toute ma gratitude envers tous les Grémistes (ou ex-grémistes) que j'ai croisé au cours de ma thèse pour leur collaboration, les pauses café, les discussions et les moments de rigolades. Sans oublier Jirka Martan qui m'a permis de réaliser des mesures très enrichissantes au sein de son laboratoire 'New Technologies Research Centre' à Plzen.

Un merci amical à mes collègues de bureau (et 'néanmoins amis' pour leur support, conseils et les heures de travail passées ensemble) Hervé et Gaëtan et aux anciens collègues Manu et Laurent.

Merci à mes amis orléanais et libano-orléanais pour tous les moments précieux vécus ensemble.

Enfin, mes remerciements les plus profonds vont à mes parents, ma famille et mon mari.

Table des matières

Introduction **1**

1 Physique de l'interaction laser-matière **7**

1.1 Étude de l'interaction laser-matière 7

1.2 Profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques 10

1.3 Diffusion de Mie à la surface du matériau 11

1.4 Propriétés optiques des matériaux 11

1.4.1 Les métaux 11

1.4.2 Les isolants et semi-conducteurs 12

1.5 Température et émissivité de surface 13

1.6 Interaction lumière-phonons 15

1.7 Luminescence - photoluminescence 16

1.8 Propagation de la chaleur dans un solide 17

1.8.1 Profondeur de pénétration d'une onde thermique 18

1.9 Modifications de surface induites par laser pulsé 19

1.9.1 Fusion par laser 19

1.9.2 Ablation par laser 21

1.9.3 Formation d'ondelettes de surface (*ripples*) 21

1.10 Conclusion 24

2 Revue des méthodes de diagnostic **25**

2.1 Méthodes d'analyse des phénomènes non-thermiques 26

2.1.1 La photoluminescence 26

2.1.2 Changements de structure et /ou de morphologie de surface 27

2.2 Méthodes de mesure thermique 28

2.2.1 Classification des méthodes 28

2.2.1.1 Les méthodes électrothermiques 28

2.2.1.2 Les méthodes photothermiques 31

2.2.2 Les méthodes photothermiques impulsionnelles 31
2.2.2.1 La méthode flash 32
2.2.2.2 Flash face avant ou pyrométrie infra-rouge rapide (PIR) 32
2.2.2.3 Flash face arrière 33
2.2.2.4 Thermoréflectance ou réflectométrie résolue en temps (RRT) 34
2.2.3 Les méthodes photothermiques périodiques 36
2.2.3.1 L'effet mirage 36
2.2.3.2 La spectroscopie photo-acoustique 37
2.3 Conclusion 38

3 Conception du dispositif expérimental 39
3.1 Choix du laser pompe et mise en forme du faisceau 40
3.2 L'enceinte hémisphérique d'intégration 45
3.2.1 Description du dispositif 45
3.2.2 Autres intérêts de l'enceinte d'intégration 47
3.3 Méthode photothermique infrarouge pulsée PIR 50
3.3.1 Étalonnage du détecteur IR 52
3.3.1.1 Étalonnage du détecteur IR pour différents matériaux 53
3.3.1.2 Application au cas du tungstène 54
3.3.2 Étalonnage extrapolé pour les températures élevées 54
3.3.3 Sensibilité de la méthode PIR au centrage de l'échantillon 56
3.4 Réflectivité résolue en temps RRT 57
3.5 Utilisation de la réflexion du rayonnement UV à la surface de l'échantillon 58
3.6 Conclusion 59

4 Application de la pyro/réflectométrie 61
4.1 Dynamique des ondelettes de surface : *ripples* 61
4.1.1 Présentation des échantillons et réglage du dispositif 62
4.1.2 Résultats 63
4.1.2.1 Dépôts sur verre 63
4.1.2.2 Dépôt de cuivre sur du silicium 68
4.1.3 Conclusion 69
4.2 Phénomène de photoluminescence 70

4.2.1 Photoluminescence de Y_2O_3 :Er 70
4.2.2 Signal émis de ZnO :Er et ZnO 72
4.3 Dynamique des changements de phase 74
4.3.1 Cas de la fusion du silicium 74
4.3.2 Cas du titane 77
4.3.2.1 Fusion et évaporation 77
4.3.2.2 Chauffage de l'échantillon par plasma d'air 79
4.4 Conclusion 80

5 Propriétés thermophysiques des matériaux poreux 83
5.1 Modèle analytique 84
5.1.1 Cas d'un matériau massif 84
5.1.2 Cas des couches minces déposées sur un substrat 85
5.1.2.1 Évolution de la température de surface pour une impulsion de Dirac 85
5.1.2.2 Cas réel (impulsion laser) 88
5.2 Détermination des paramètres thermophysiques 89
5.3 Validation du modèle pour des échantillons connus 90
5.3.1 Validations précédentes 90
5.3.2 Échantillon massif : cas du silicium 91
5.3.3 Couche mince : dépôt de titane sur silicium 93
5.3.4 Conclusion 94
5.4 Caractérisation thermique des milieux poreux 94
5.4.1 Modèle thermique des milieux poreux 95
5.4.2 Présentation des échantillons poreux 96
5.4.2.1 Cas des nanotubes de carbone 97
5.4.2.2 Cas du silicium poreux 100
5.4.3 Étude théorique préliminaire des propriétés thermiques accessibles par notre méthode d'optimisation 102
5.4.3.1 Cas des nanotubes de carbone 102
5.4.3.2 Cas du Si mésoporeux 105
5.4.3.3 Cas du Si macroporeux 106
5.5 Propriétés thermiques 107
5.5.1 Caractérisation optique des couches minces : mesure de la réflectivité spectrale 108
5.5.2 Résultats 110

5.5.2.1 Nanotubes de carbone 110
5.5.2.2 Cas du silicium poreux 116
5.5.2.3 Détermination de la conductivité intrinsèque d'un tapis de nanotubes de carbone 119
5.6 Détermination de la capacité calorifique volumique intrinsèque des NTCs 121
5.7 Conclusion 121

Conclusion **125**

Bibliographie **131**

Table des figures

1 Représentation schématique de l'organisation de la présentation des résultats de ce manuscrit de thèse 5

1.1 Schéma simplifié de la propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux 9
1.2 Illustration de la loi de Wien et Planck à différentes températures 14
1.3 Principe de la photoluminescence 17
1.4 Les variations de la profondeur de fusion en fonction du temps. . . 20
1.5 Image MEB des *ripples* de surface d'après Gedvilas *et al.* [1] . . . 23

2.1 Schéma représentant des systèmes de détection du signal de photoluminescence 27
2.2 Pont de Wheatstone (Rx repésente la résistance de la bande métallique) 29
2.3 Schéma de la bande métallique utilisée pour la méthode 3ω. Généralement, la largeur est de quelques dizaines de micromètres, la hauteur de quelques centaines de nanomètres et la longueur fait plusieurs millimètres 30
2.4 Schéma simplifié de la méthode de radiométrie photothermique . . 33
2.5 Schéma simplifié de la méthode flash 34
2.6 Représentations schématiques de la méthode de mesure de la réflectivité résolue en temps en face avant (a) et en face arrière (b) . . 35
2.7 Schéma simplifié de la méthode mirage 37
2.8 Schéma simplifié de la spectroscopie photo-acoustique 38

3.1 Configuration optique de l'homogénéiseur 43
3.2 Distribution spatiale de l'énergie laser après homogénéisation . . . 43
3.3 Schéma de l'atténuateur 43

3.4 Transmission du faisceau laser UV à travers l'atténuateur en fonction de l'angle d'incidence 44
3.5 Observation MEB de l'impact laser sur un échantillon de silicium 45
3.6 Schéma représentant le trajet du faisceau laser KrF depuis la sortie du laser jusqu'à l'échantillon 45
3.7 Cavité hémisphérique (a) dans laquelle est placé l'échantillon à étudier. Le porte-échantillon (b) peut contenir huit échantillons . 46
3.8 Coefficients de transmission des hublots en quartz (a) et en ZnSe (b) 47
3.9 Effet de la sphère sur le signal IR 48
3.10 Évolution de l'émissivité de la surface d'un échantillon d'aluminium en fonction de la fluence laser pour l'échantillon d'aluminium . . . 49
3.11 Images MEB de l'échantillon d'aluminium avant (a) et après irradiation par laser (b) 49
3.12 Courbe de réponse spectrale du détecteur IR 50
3.13 Illustration de la configuration de la méthode PIR 51
3.14 Configuration expérimentale pour l'étalonnage du détecteur IR avec un porte-substrat multicibles 52
3.15 Courbes d'étalonnage pour des échantillons massifs 53
3.16 Tension de sortie du détecteur (a) convertie après étalonnage en évolution de la température de surface de l'échantillon (b) 54
3.17 Extrapolation jusqu'à 800°C de l'étalonnage dans le cas du tungstène 56
3.18 Test de sensibilité de la méthode PIR à la position de l'impact laser 57
3.19 Configuration schématique pour la méthode RRT 58
3.20 Représentation schématique du système expérimental complet : RRT et PIR 60

4.1 Signal de réflectivité associé au décollement de la couche de cuivre sur un substrat de verre 63
4.2 Image MEB d'une couche mince de cuivre décollée du substrat de verre 64
4.3 Variations de la réflectivité de surface pour un dépôt de cuivre de 250 nm d'épaisseur sur verre, dans le cas d'apparition des ripples (a), de décollement de la couche de cuivre (b) et dans la cas où la surface n'est pas modifiée (c) 65

4.4 Variations de la réflectivité de surface (a) et dégradation de la couche mince (b) pour un dépôt de cuivre de 900 nm d'épaisseur sur verre pour une fluence laser de 200 $mJ.cm^{-2}$ 66
4.5 Variations temporelles de la réflectivité de surface pour un dépôt de cuivre de 5 µm d'épaisseur sur verre irradié avec une fluence laser de 250 $mJ.cm^{-2}$ 67
4.6 Variations temporelles de la réflectivité de surface pour un dépôt de cuivre de 50 nm et 900 nm sur silicium pour une fluence laser de 400 $mJ.cm^{-2}$ 69
4.7 Signaux IR émis de deux échantillons : Y_2O_3 et Y_2O_3 :Er pour une fluence laser KrF de 400 $mJ.cm^2$ 71
4.8 Comparaison des signaux IR émis des échantillons de ZnO et ZnO :Er 72
4.9 Signal de réflectivité émis d'un échantillon de ZnO et ZnO :Er . . 73
4.10 image avec un microscope optique de l'échantillon de ZnO métallisé 74
4.11 Variations de la réflectivité de surface du silicium soumis à différentes fluences laser 76
4.12 Variations temporelles de la réflectivité de surface du titane à fluence laser 700 $mJ.cm^{-2}$ 77
4.13 Emittance normalisée d'un corps noir chauffé à la température d'évaporation du titane 78
4.14 Variations temporelles de la réflectivité de surface du titane après un tir laser dont la fluence est supérieure à 1500 $mJ.cm^{-2}$ 80

5.1 Schéma du modèle de diffusion thermique à deux couches 85
5.2 Évolution temporelle de l'impulsion laser comparée à une impulsion de Dirac 88
5.3 Variations temporelles expérimentales et modélisées de la température de surface pour une impulsion laser KrF 89
5.4 Courbe d'étalonnage du détecteur IR pour un échantillon de silicium cristallin 91
5.5 A gauche : Signal IR émis de la surface du Si après irradiation par laser à fluence de 180 $mJ.cm^{-2}$. A droite : Relaxation temporelle de la température de surface du Si 92
5.6 Relaxation temporelle de la température de surface de l'échantillon Ti/Si après irradiation laser 93
5.7 Schéma simplifié des étapes d'élaboration d'un tapis de NTCs . . 99

5.8 Image MEB d'un tapis de NTC 99
5.9 Images MEB des échantillons de Si macroporeux et Si mésoporeux 101
5.10 Système et schéma expérimental pour la gravure par électrochimie 102
5.11 Images MEB d'un dépôt de Ti de 300 nm sur un tapis de NTC . 104
5.12 Image MEB d'un dépôt de Ti de 600 nm d'épaisseur sur un tapis de NTC, vue de dessus 104
5.13 Simulation de la relaxation temporelle de la température à la surface du titane déposé sur NTCs pour différentes conductivité thermiques et différentes capacités calorifiques des NTCs (l'épaisseur de la couche de titane est de 600 nm, les propriétés thermiques du titane sont celles du matériau massif, la résistance thermique est fixée arbitrairement à $3,75 \times 10^{-8}\ K.m^{-2}.W^{-1}$) 105
5.14 Image MEB d'un dépôt de Ti sur un substrat de Si mésoporeux par PVD 106
5.15 Dépôt PVD sur substrat de Si macroporeux 107
5.16 Résultats expérimentaux de la variation de la réflectivité en fonction du nombre d'onde comparée aux valeur obtenues par la simulation pour les échantillons de Ti/Si mésoporeux et Ti/NTC. . . . 109
5.17 courbe d'étalonnage (a) et signal IR émis (b) de l'échantillon Ti/NTC 110
5.18 Variation de la température de surface du Ti/NTC après un tir laser à $150 mJ.cm^{-2}$ 110
5.19 Image MEB de l'interface entre le dépôt de Ti et le tapis de NTC 111
5.20 Simulations de la relaxation temporelle du signal thermique normalisée (T/T_{inf}) confrontées au modèle analytique pour différentes valeurs de ρc ($J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$) 112
5.21 Simulations de la relaxation temporelle du signal thermique normalisé (T/T_{inf}) pour différentes valeurs de R_{th} confrontées aux mesures expérimentales (R_{th} en $K.m^2.W^{-1}$) 113
5.22 Comparaison entre le signal expérimental de T/T_{inf} en fonction du temps et le modèle à différentes valeurs de λ_{th} en $W.m^{-1}.K^{-1}$ . . 114
5.23 Simulations de l'évolution temporelle du signal thermique normalisé (T/T_{inf}) pour différentes valeurs de la conductivité thermique du tapis de NTCs confrontés aux mesures expérimentales pour une distribution temporelle d'énergie correspondant à celle du laser KrF. (λ_{th} en $W.m^{-1}.K^{-1}$, $\rho c_p = 10^6 J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$ et $R_{th} = 3,75.10^{-8}\ K.m^2.W^{-1}$)116

5.24 Courbes d'étalonnage en température des dépôts de Ti sur Si mésoporeux et macroporeux 117
5.25 Variations temporelles de la température de surface 118
5.26 Image MEB d'un tapis de NTCs arrachés sur un substrat de Si_3N_4 120
5.27 Signal théorique de superposition temporelle des deux impulsions laser (KrF) 128
5.28 Superposition temporelle des deux impulsions laser (KrF) décalées 129

Liste des tableaux

1.1 Propriétés optiques de l'argent dans l'IR, le visible et l'UV 12
1.2 Profondeur de pénétration de l'onde thermique (µm) pour différents métaux à différentes durées d'impulsion 19

3.1 Valeurs de l'épaisseur de peau (en nm) pour différents matériaux à différentes longueurs d'onde 41

4.1 Conditions expérimentales pour l'étude des *ripples* 62
4.2 Conditions de formation des *ripples* (cuivre/verre) 67
4.3 Réponse du signal de réflectivité pour les différents échantillons de couches minces de cuivre sur silicium 69
4.4 Valeurs de l'épaisseur de peau des deux lasers sonde pour du silicium solide et liquide 75

5.1 Propriétés thermophysiques utilisés dans le modèle multi-couches pour l'échantillon de Si 92
5.2 Comparaison des conductivités thermiques attendues est estimées à partir du modèle multi-couches pour l'échantillon de Ti/Si. Le produit ρc_p théorique est une donnée d'entrée pour le code d'optimisation 94
5.3 Les différents modèles développés pour estimer la conductivité thermique d'un milieu poreux 96
5.4 Caractéristiques des échantillons traités 101
5.5 Valeurs des propriétés thermophysiques déterminées par le modèle pour les NTCs et les données d'entrée pour le titane 114
5.6 Valeurs thermophysiques du tapis de NTCs obtenues par le modèle corrigé pour un pulse laser KrF 115
5.7 Caractéristiques des échantillons de W/Si macroporeux et Ti/Si mésoporeux 117

5.8 Valeurs des propriétés thermophysiques déterminées par le modèle pour les deux échantillons de Si macroporeux et mésoporeux ainsi que les données d'entrée de l'algorithme d'optimisation pour les couches minces 119
5.9 Phénomènes physiques détectables par RRT et/ou PIR **D'après les travaux de Jiřì Martan* 127

Introduction

Contexte de l'étude

L'étude de l'interaction laser/matière ou plus précisément des effets induits, a fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques et numériques qu'expérimentaux. On trouve dans la littérature de très nombreux résultats et applications des lasers soit en tant que source énergétique pour la réalisation de procédés (découpe, soudage, gravure...) ou bien en tant qu'outil d'analyse des effets induits (spectroscopie...). De façon générale on peut dire que les phénomènes physiques (ou physico-chimiques) dépendent de la longueur d'onde des lasers, de leur puissance (ou énergie selon qu'ils sont continus ou pulsés), mais également du temps d'interaction qui va du régime continu ou pseudo-continu (ms) jusqu'aux régimes courts (µs et ns) et ultra-courts (ps et fs).

Les interactions en régime continu jusqu'aux régimes courts (ns) présentent essentiellement des effets thermiques (chauffage, fusion, évaporation, ionisation de la vapeur). Ces phénomènes thermophysiques ont été largement explorés selon les applications dédiées. Le propos de notre travail de thèse est de revisiter ces phénomènes avec un diagnostic original qui consiste à suivre la température de surface (ou l'équivalent radiatif) au cours du temps d'interaction. De même, le dispositif mis au point et présenté dans cette thèse permet la mesure en fonction de temps de la température de surface et également de la variation de la réflectivité (ou plutôt du signal réfléchi) de la surface irradiée (expérience connue également sous l'appellation "expérience pompe-sonde"). La conception et la mise au point de ce dispositif expérimental sont l'objet de la première contribution importante de notre travail.

L'application directe de ce dispositif où ces deux diagnostics peuvent être

éventuellement couplés est illustrée dans cette thèse à travers l'observation directe de divers phénomènes déjà connus : formations d'ondelettes de surface (*ripples*), photoluminescence, fusion/resolidification, ablation. Tous ces phénomènes sont observés en régime dynamique et les résultats, essentiellement qualitatifs, peuvent donner parfois accès à des grandeurs quantitatives inaccessibles par des analyses *post-mortem* : période de formation de *ripples*, seuils énergétiques de fusion/ablation, durée d'un phénomène de photoluminescence... Ces données sont importantes d'un point de vue fondamental et pour les procédés laser et peuvent contribuer à enrichir les bases de données numériques associées. Ces phénomènes qui correspondent à un domaine de densité d'énergie de ($100\,à\,1500\,mJ.cm^{-2}$) seront présentés dans la seconde partie ce cette thèse.

Lorsque la fluence laser (laser UV) est plus faible ($50\,à\,200\,mJ.cm^{-2}$) en fonction du matériau), le faisceau laser sera utilisé pour produire une source thermique confinée en surface. En comparant la réponse thermique IR de la surface avec un modèle thermocinétique 1D, multicouches, nous aborderons la troisième contribution de notre thèse qui porte sur l'identification des propriétés thermophysiques de surfaces nanostructurées.

Le récent développement des nanotechnologies implique que l'étude et la caractérisation des propriétés thermiques des couches minces et des nanomatériaux est nécessaire pour faire progresser la recherche, le développement et la qualité des nouvelles technologies. Un secteur pour lequel les nanomatériaux sont très attendus est certainement la microélectronique avec le développement de nouveaux matériaux tels que les nanotubes et les nanofibres de carbone (NTC-NFC) ou le silicium poreux. En remplaçant le cuivre qui ne conserve pas ses propriétés électriques à l'échelle nanométrique, les nanotubes de carbone utilisés comme drains thermiques permettraient de limiter l'énergie dissipée par effet Joule dans les circuits intégrés ce qui augmenterait les performances de ces systèmes en réduisant leur consommation d'énergie. Ces nouveaux matériaux sont d'après la littérature de bons diffuseurs de chaleur, mais la démonstration de cette capacité n'a pas encore été faite. De son côté le silicium poreux offre des perspectives intéressantes pour des applications embarquées telles que les laboratoires sur puce (*lab-on-chip*) et l'optoélectronique. Il constitue également un nouveau candidat pour remplacer le verre actuellement utilisé comme support de fabrication d'inductances en technologie IPAD^{TM}. En effet, la mauvaise conductivité thermique du verre limite la puissance dissipée dans les inductances de puissance ce qui entraine une élévation

de la température du composant pouvant aller jusqu'à provoquer la fusion de leur substrat. C'est pourquoi il devient intéressant de tester des structures poreuses qui conservent leur caractère diélectrique tout en assurant une bonne diffusion de la chaleur produite par les composants.

Les travaux sur les propriétés dites "extraordinaires" des NTCs ont été initiés il y a une vingtaine d'année mais essentiellement d'un point de vue théorique. En pratique, il s'avère que lors de l'élaboration des NTCs les imperfections d'organisation des atomes induisent des combinaisons entre la structure cristalline et la structure amorphe des nanotubes qui limitent les propriétés de transport thermique. D'autre part, les paramètres thermiques du silicium poreux dépendent principalement de sa morphologie. Il est donc nécessaire de développer des techniques pour la détermination des propriétés thermiques de ces structures.

Dans le cadre d'un projet de collaboration entre le GREMI, la société ST Microelectronics, le Laboratoire de Microélectronique de Puissance (LMP) et le CEA - Le Ripault, une caractérisation des propriétés thermiques de matériaux nanostructurés est proposée dans cette thèse pour évaluer leur possible utilisation comme diffuseur thermique dans les composants électroniques de puissance. Pour cela, nos partenaires nous ont fourni des échantillons de silicium poreux ainsi que des substrats de SiO_2/Si et Si_3N_4/Si sur lesquels nous avons fait croître des nanotubes de carbone.

Objectif de la thèse

L'objectif principal de cette thèse concerne l'analyse des propriétés thermophysiques de couches minces nanostructurées à partir de leur interaction avec un laser pulsé UV ainsi que l'étude des ripples, du phénomène de photoluminescence, de la fusion et de la formation d'un plasma d'air. Ces analyses sont réalisées en utilisant deux techniques d'analyse sans contact complémentaires : la réflectivité résolue en temps (RRT) et la pyrométrie infrarouge rapide (PIR). Pour cela nous nous sommes basés sur l'expérience acquise par Jiři Martan au cours de sa thèse soutenue en 2005 à la suite d'une cotutelle entre l'université d'Orléans et l'université du Bohème Occidentale de Pilsen.

Ces méthodes d'analyse optique mettant en œuvre des lasers impulsionnels se

sont avérées particulièrement adaptées pour la détermination des propriétés thermophysiques des matériaux massifs et des couches minces. En effet, elles peuvent être non destructives ce qui permet de moyenner les acquisitions sur plusieurs tirs. La surface et la profondeur sondées sont extrêmement faibles (des dizaines jusqu'aux centaines de nanomètres) ce qui rend ces techniques particulièrement attractives pour l'analyse de couches minces destinées à l'industrie de la microélectronique.

Organisation du manuscrit

Dans ce manuscrit, nous allons dans un premier temps présenter les bases de la physique de l'interaction laser-matière ainsi que les effets qu'elle peut entraîner. Ensuite, nous dresserons un état de l'art des différentes techniques permettant de mesurer les propriétés thermiques de couches minces. Dans un troisième temps nous justifierons les choix technologiques que nous avons effectués lors de la conception de notre système d'investigation expérimental. Ensuite nous présenterons nos résultats expérimentaux sur le suivi temporel des modifications de la surface de l'échantillon lors de sa relaxation en température qui suit l'irradiation laser et pour finir, nous présenterons une méthode originale que nous avons développée afin de déterminer la capacité calorifique volumique et la conductivité thermique des échantillons qui nous ont été fournis par nos partenaires. Cette méthode nécessite une préparation de l'échantillon analysé qui doit être recouvert d'une couche mince métallique. L'analyse est basée sur l'utilisation d'un modèle théorique éprouvé que l'on vient ajuster avec un algorithme d'optimisation sur nos relevés expérimentaux.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont organisés en fonction de l'énergie laser fournie à la surface de l'échantillon. On distinguera alors les phases de chauffage, de fusion, d'évaporation et d'ablation de la surface irradiée par le laser. La figure 1 résume les phénomènes que nous avons étudiés au cours de cette thèse en fonction de la nature du matériau (couche mince ou massif) et en fonction de la fluence laser utilisée.

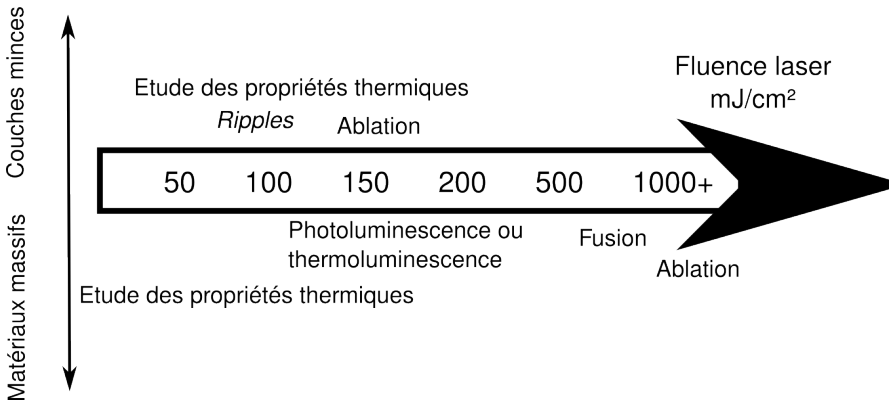


FIG. 1: Représentation schématique de l'organisation de la présentation des résultats de ce manuscrit de thèse

Chapitre 1

Physique de l'interaction laser-matière

L'étude de l'interaction laser matière a fait l'objet d'un nombre important de travaux à la fois théoriques et expérimentaux (Allmen [2], Wolfe [3], Bauerle [4]...) depuis l'avènement de l'outil laser. Le développement des technologies électroniques et informatiques a entraîné une attention particulière de la communauté scientifique sur les phénomènes d'interaction laser-matière aux échelles de temps courtes (nano, pico et femtosecondes) pour la compréhension des phénomènes physiques ainsi que pour le développement de nouvelles applications. Notre propos concerne ici les interactions laser-matière à l'échelle de la nanoseconde que nous envisageons d'étudier avec différents substrats en utilisant une méthode de diagnostic rapide détaillée dans le chapitre 3. Bien que certains mécanismes fondamentaux de l'interaction soient connus, on se propose d'en rappeler l'essentiel en lien direct avec nos investigations expérimentales.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord définir les phénomènes optiques se produisant lors de l'interaction laser-matière puis nous aborderons les mécanismes de transfert de l'énergie lumineuse dans le matériau sous forme de chaleur. Pour finir, nous parlerons du phénomène de photoluminescence ainsi que des changements de structure de surface induits par laser.

1.1 Étude de l'interaction laser-matière

La transmission, la réflexion et l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un matériau, et plus généralement par un milieu quelconque, dépendent

de l'indice de réfraction complexe de ce dernier. Cet indice est défini par :

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + jK(\lambda) \tag{1.1}$$

où n représente le rapport entre la célérité de l'onde électromagnétique dans le vide (notée c dans la suite de ce travail) et la célérité de l'onde dans le milieu. K caractérise l'atténuation de l'onde lorsqu'elle se propage dans le milieu. En règle générale, ces deux paramètres sont dépendants de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique.

Par exemple, considérons $E_0(\omega t, kx)$ une onde électromagnétique se propageant réctilignement dans le vide selon un axe x. Cette onde peut être décrite par son expression mathématique complexe :

$$\widetilde{E}_0(\omega t, kx) = A_0 e^{j\left(\omega t - k\vec{x}\right)} \tag{1.2}$$

tel que A_0 est l'amplitude de cette onde, $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est sa pulsation et $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est son vecteur d'onde.

Lorsque cette radiation atteint un matériau, elle est décomposée en deux parties. En effet, une partie de cette onde est transmise (ou réfractée) dans le matériau tandis que l'autre est réfléchie. Supposons dans un premier temps que l'angle d'incidence de cette onde n'est pas normale à la surface du matériau mais qu'elle arrive avec un angle θ_1 par rapport à la normale à la surface. Dans ces conditions, l'expression de l'onde se propageant dans le matériau est donnée par :

$$E_t(\omega t, \tilde{n}k) = A_0 \cdot t_r \cdot e^{-kKx} e^{j\left(\omega t - nk\vec{x} - nk\vec{y}\right)} \tag{1.3}$$

où t_r représente la proportion de l'amplitude de l'onde incidente qui pénètre dans le matériau.

On constate alors que l'amplitude de l'onde transmise dépend du coefficient de transmission de la surface et qu'elle diminue en suivant une loi exponentielle à mesure que l'onde pénètre dans le matériau. Cette atténuation exponentielle traduit l'absorption de l'onde par le matériau (loi de Beer-Lambert). C'est par ce processus que le matériau s'échauffe lorsqu'il est irradié. Lorsque la partie imaginaire de l'indice de réfraction du matériau n'est pas nulle, on qualifie l'onde transmise d'onde "évanescente".

D'autre part, l'onde transmise ne se propage également plus selon l'axe x car elle a également une composante selon l'axe y comme le montre la figure 1.1.

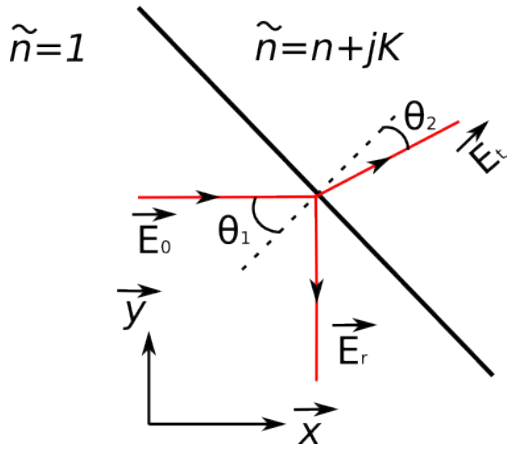


FIG. 1.1: Schéma simplifié de la propagation d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux

L'angle θ_2 de réfraction de l'onde transmise par rapport à la normale à la surface du matériau est donné par la relation de Snell-Descartes telle que :

$$\sin(\theta_1) = n \sin(\theta_2) \tag{1.4}$$

avec n la partie réelle de l'indice de réfraction du matériau.

Pour une onde transverse électrique (onde électromagnétique dont le vecteur champ électrique est parallèle au plan d'incidence), le coefficient de transmission en amplitude (ou coefficient de Fresnel) est donné par :

$$t_{rTE} = \frac{2\cos(\theta_1)}{\cos(\theta_1) + \tilde{n}\cos(\theta_2)} \tag{1.5}$$

Pour une onde transverse magnétique (onde électromagnétique dont le vecteur champ magnétique est parallèle au plan d'incidence), l'expression de ce coefficient est légèrement différente :

$$t_{rTM} = \frac{2\cos(\theta_1)}{\tilde{n}\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)} \tag{1.6}$$

L'expression mathématique complexe de l'onde électromagnétique réfléchie par la surface du matériau s'écrit :

$$\tilde{E}_r(\omega t, k) = A_0 \cdot r \cdot e^{j\left(\omega t + k\vec{x} + k\vec{y}\right)} \tag{1.7}$$

où r représente la proportion de l'onde incidente qui est réfléchie par la surface.

Il s'agit également d'un coefficient de Fresnel défini pour une onde transverse électrique par :

$$\widetilde{r}_{TE} = \frac{\cos(\theta_1) - \widetilde{n}\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_1) + \widetilde{n}\cos(\theta_2)} \tag{1.8}$$

et pour une onde transverse magnétique par :

$$\widetilde{r}_{TM} = \frac{\widetilde{n}\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2)}{\widetilde{n}\cos(\theta_1) + \cos(\theta_2)} \tag{1.9}$$

La partie non transmise de l'onde est réfléchie avec un angle opposé à l'angle d'incidence (même valeur absolue mais de signe opposé).

Ces coefficients de Fresnel peuvent également servir à exprimer les coefficients de réflexion et de transmission en intensité de la radiation incidente. Dans ces conditions, on a :

$$R = \widetilde{r} \cdot \widetilde{r}^* \tag{1.10}$$

$$T = 1 - R \tag{1.11}$$

où r_t^* est le conjugué complexe du coefficient de réflexion de Fresnel.

Par exemple si on considère un dioptre en verre ($n = 1,5$, $K \approx 0$) que l'on expose à un faisceau visible en incidence normale à sa surface, l'intensité de l'onde transmise dans le matériau représente 96% de l'intensité incidente alors que l'intensité de l'onde réfléchie n'en représente que 4%.

1.2 Profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques

Lorsqu'une radiation est absorbée dans un matériau, l'amplitude de l'onde électromagnétique diminue à mesure que la profondeur de pénétration augmente (voir équation 1.3). Ainsi, le rayonnement électromagnétique n'atteint qu'une certaine profondeur dans le matériau. Cette épaisseur δ appelée "épaisseur de peau" correspond une atténuation de e^{-1} (37%) de l'onde transmise dans le matériau [5] :

$$e^{-kK\delta} = e^{-1} \tag{1.12}$$

soit :

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi K} = \frac{c}{\omega K} \tag{1.13}$$

Par exemple, pour une longueur d'onde de 248 nm, la partie imaginaire de l'indice de réfraction du silicium vaut $K = 0,02$ et l'épaisseur de peau représente environ 2 μm. Autrement dit, lorsque la profondeur atteint de 10 μm l'intensité de l'onde transmise dans le matériau est réduite de 99%. L'épaisseur de peau est un paramètre essentiel pour l'analyse de couche mince. Dans l'exemple que nous venons de citer, si le silicium se présente sous la forme d'une couche mince de 500 nm d'épaisseur déposée sur un substrat métallique, une analyse avec un faisceau UV fournirait des résultats très différents d'une analyse effectuée sur du silicium massif car, dans le cas de la couche mince, les mesures obtenues sont influencés par la réponse du substrat.

1.3 Diffusion de Mie à la surface du matériau

L'état de surface du matériau irradié par un laser peut créer une rétro-diffusion de l'onde électromagnétique à la surface du matériau. Cette diffusion se produit dans tout l'espace. D'après la théorie de Mie [6], on montre que l'intensité rétrodiffusée est d'autant plus faible et isotrope que la taille des imperfections de surface est faible comparée à la longueur d'onde de l'onde incidente. Si on utilise un rayonnement cohérent (laser), les faisceaux rétro-diffusés vont interférer entre-eux. La figure d'interférence obtenue est connue sous le nom de tavelures, chatoiement ou *speckl*e en Anglais. Par conséquent, la diffusion de Mie diminue la quantité d'énergie transmise dans le matériau au profit de l'énergie réfléchie.

1.4 Propriétés optiques des matériaux

La propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de la nature de ce dernier. Dans ce paragraphe nous allons présenter le cas des métaux et celui des isolants ou des semi-conducteurs.

1.4.1 Les métaux

La réflectivité de surface d'un métal est due aux interactions entre l'onde électromagnétique et les électrons libres présents dans la bande de conduction du métal. En effet, si la fréquence de l'onde électromagnétique incidente est inférieure à la fréquence plasma du métal (la fréquence plasma est la fréquence caractéristique des oscillations des charges électriques présentes dans les milieux conducteurs,

comme un métal ou un plasma), alors les électrons libres de ce dernier parviennent à suivre l'évolution temporelle du champ électrique de l'onde qui est réfléchie par la surface métallique. Au contraire, si la fréquence de l'onde est supérieure à la fréquence plasma du métal, l'onde est transmise dans le matériau car les électrons libres ne parviennent plus à suivre les variations temporelles du champ électrique de la radiation incidente. La fréquence plasma d'un métal se trouve en général dans le domaine UV ($\lambda < 400\,nm$). Ainsi la valeur de la réflectivité d'une surface métallique chute brusquement pour les longueurs d'ondes inférieures aux UV alors que la partie imaginaire de l'indice de réfraction des métaux devient non négligeable sur ce domaine spectral. Par conséquent, les métaux absorbent bien mieux les UV que les IR.

Dans le tableau 1.1 [4] figurent des valeurs de l'indice de réfraction (n) et d'éxctinction (K) pour l'argent dans l'IR (100 nm), le visible (600 nm) et l'UV (248 nm). Ce qui correspond à une réflectivité de l'argent qui est presque totale dans l'infrarouge, en moyenne de 80% dans le visible puis chute à 20% dans l'UV.

	n	K
248 nm	1,31	1,38
600 nm	0,06	3,23
1000 nm	0,05	7,37

TAB. 1.1: Propriétés optiques de l'argent dans l'IR, le visible et l'UV

Par conséquent, afin d'étudier les propriétés thermophysiques d'un métal, on utilise généralement une source UV.

1.4.2 Les isolants et semi-conducteurs

Contrairement aux métaux, l'absence d'électrons libres dans les isolants et les semi-conducteurs conduit à la diminution de leur fréquence plasma et donc au décalage du domaine de transmission des ondes électromagnétiques.

En effet, les isolants comme la silice tendent à être transparents sur tout le domaine visible avec un coefficient de transmission assez élevé. En revanche, ils possèdent des coefficients d'absorption non négligeables pour certaines longueurs d'onde, dans l'UV (absorption par les phonons) mais aussi dans l'IR (absorption par les électrons).

Pour un semi-conducteur tel que le silicium dopé, les transitions électroniques interbandes ont lieu à des longueurs d'ondes plus élevées que celles des isolants. La

transmission (donc la transparence) se fait dans tout le domaine infrarouge et non plus dans le domaine du visible ; c'est pour cela que les semi-conducteurs ont une couleur sombre. Le domaine de transmission est limité par les longueurs d'onde qui correspondent au gap du matériau (limite inférieure de la longueur d'onde) et à l'absorption des porteurs libres (limite supérieure de la longueur d'onde) [7].

1.5 Température et émissivité de surface

La température est une fonction croissante de l'agitation moléculaire dans un corps, qu'il soit solide, liquide ou gazeux.

Selon la loi de Planck, on sait que tout corps, dont la température est supérieure à $0\,K$, émet des rayonnements électromagnétiques dont le spectre est continu. Lorsque cette émission d'énergie ne dépend que de la température, on parle de rayonnement thermique. La gamme de longueurs d'onde du rayonnement thermique est généralement comprise entre 0,1 et $100\,\mu m$.

Les principales lois concernant l'étude de l'émission du rayonnement thermique sont la loi de Planck, la loi de Stefan-Boltzman et la loi de Wien. Ces lois considèrent que le rayonnement thermique dépend essentiellement de la température du corps qui rayonne. De plus, elles sont basées sur un concept théorique idéal appelé "corps noir" : c'est un corps qui absorbe toute l'énergie qu'on lui fournit et qui la restitue intégralement par rayonnement thermique. Les expressions mathématiques de ces lois seront présentées par la suite.

La loi de Planck montre que la distribution spectrale de l'émittance M_λ (ou du rayonnement thermique) d'un corps noir ne dépend que de sa température. Son expression analytique établie que (équation 1.14) :

$$M_\lambda = \frac{2\pi \cdot hc^2\lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1} \tag{1.14}$$

tel que k_B est la constante de Boltzmann et h est la constante de Planck.

La Figure 1.2 montre l'évolution de la luminance L_λ ($M_\lambda = \pi L_\lambda$ dans le cas lambertien) du corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures. On constate que le maximum d'émission radiative se décale vers les faibles longueurs d'onde lorsque la température du corps noir augmente. La longueur d'onde correspondant à cet extremum peut être facilement déterminée avec la loi de Wien. En effet ce dernier a montré que cette longueur d'onde était

liée à la température du corps noir par la relation :

$$\lambda_{max}.T = 2988.\mu m.K \tag{1.15}$$

En outre, la luminance du corps noir intégrée sur toutes les longueurs d'ondes dépend également de la température de ce dernier. Il s'agit de la loi de Stefan-Boltzmann :

$$\int_0^\infty M_\lambda \cdot d\lambda = \sigma T^4 \tag{1.16}$$

où $\sigma = 5,67{\times}10^{-8} W{\cdot}m^{-2}{\cdot}K^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann

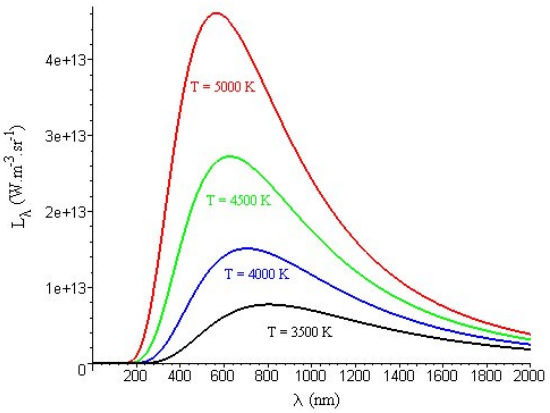


FIG. 1.2: Illustration de la loi de Wien et Planck à différentes températures

Pour décrire le rayonnement thermique d'une surface grise, on considère qu'il suit, à un coefficient correcteur près, le comportement d'un corps noir chauffé à la même température. Cette grandeur thermophysique représente l'émissivité du corps rayonnant. Il s'agit du rapport entre l'énergie thermique rayonnée par un matériau et l'énergie théorique rayonnée par un corps noir chauffé à la même température tel que $M_{materiau}(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T).M_{corps\,noir}(\lambda, T)$. Ce coefficient appelé émissivité (ε) dépend généralement de la longueur d'onde et de la température du corps rayonnant. La connaissance du coefficient d'émissivité à toutes les longueurs d'onde est primordiale lors de l'analyse du rayonnement thermique d'un matériau. Pour s'en rendre compte, prenons le cas des métaux pour lesquels l'émissivité décroît lorsque la longueur d'onde augmente mais croît avec la température. En revanche, pour les diélectriques l'émissivité monochromatique croît lorsque la longueur d'onde augmente dans la bande proche infra-rouge que l'on appelle "bande d'émission" [8].

1.6 Interaction lumière-phonons

L'interprétation optique de l'absorption du rayonnement dans le matériau représente une description macroscopique du phénomène. Pour interpréter ce qui se passe au niveau atomique, il faut étudier le mécanisme de transfert énergétique des photons vers les atomes du matériau. Pour cela il existe une théorie qui fait intervenir une quasi-particule élémentaire de la physique : le phonon. Un phonon représente un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie (ν) cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Le cristal est alors supposé échanger des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie. Il s'agit d'une analogie avec la lumière (*i.e.* excitation et desexcitation radiative).

Les propriétés des phonons d'un matériau définissent les propriétés thermiques du milieu comme sa conductivité thermique ou sa capacité calorifique. Pour mieux comprendre l'origine des changements thermiques induits par interaction photon/phonon, il faut rappeler les bases de ce mode d'interaction.

Lorsqu'une onde électromagnétique arrive sur la surface d'un solide, les électrons de ce dernier sont mis en mouvement par le champ électrique de cette onde. Pour relaxer cet excès d'énergie, ils peuvent soit réémettre un photon soit transmettre de l'énergie aux phonons. Tout comme les photons, les phonons obéissent à la distribution statistique de Bose-Einstein. En associant l'énergie des phonons aux modes de vibration du réseau, Debye a donné l'expression de l'énergie interne des phonons (équation 1.17) ainsi que celle de la capacité calorifique en fonction de la température (équation 1.18) :

$$U = 9N \cdot k_B T \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int \frac{x^3}{e^x - 1} \cdot dx \tag{1.17}$$

$$Cv = 9N \cdot k_B T \cdot \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot dx \tag{1.18}$$

tel que U est l'énergie totale des phonons, N le nombre d'atomes dans le solide considéré, k_B est la constante de Boltzmann, T_D est la température de Debye, T la température et C_v la capacité thermique molaire à volume constant du matériau.

Dans un solide réel, on peut définir deux types de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques eux-même séparées en deux modes, le mode transverse (la vibration se fait dans la direction perpendiculaire à celle de la propagation de l'onde) et le mode longitudinal (la vibration se fait dans la même

direction que celle de la propagation de l'onde). Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes "sonores" dans le réseau (basses fréquences, f $< 10^{12}\,Hz$). Les phonons optiques (hautes fréquences, de l'ordre de grandeur des fréquences de la lumière visible, f $> 10^{14}\,Hz$) sont présents uniquement dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille (i.e: NaCl). Ils sont appelés optiques parce qu'ils sont très facilement excités par des ondes lumineuses dans le domaine de l'infrarouge. Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques qui interagissent de cette manière avec la lumière sont dits "actifs dans l'infrarouge". Ces derniers sont utilisés en spectrométrie Raman car ils peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman.

Les phonons optiquement actifs sont capables d'absorber l'énergie des photons qui correspond à leur fréquence de résonance. Puisque les ondes électromagnétiques sont transversales, le couplage photon-phonon se fait avec les phonons qui possèdent au moins un mode optique transverse (MT) [9].

1.7 Luminescence - photoluminescence

La luminescence est un processus de désexcitation d'un atome par émission radiative. Contrairement au rayonnement thermique, elle fournit un rayonnement dont le spectre n'est pas continu. Les processus d'excitation des atomes peuvent être très variés (stimulation chimique, biologique, application d'une contrainte mécanique ou d'un fort champ électrique...). Lorsque les atomes sont excités par un rayonnement lumineux et qu'ils se désexcitent radiativement, on parle de photoluminescence. La condition nécessaire au peuplement des niveaux excités est que l'énergie des photons d'excitation corresponde à une différence d'énergie entre deux états des atomes irradiés. En pratique on utilise une lampe dont le spectre est étendu ou un laser accordable. L'utilisation du laser est préférable d'un point de vue énergétique car toute l'énergie lumineuse envoyée sert à peupler les états excités. Notons que la fréquence des photons émis n'est pas nécessairement la même que celle des photons excitateurs. En effet, le peuplement du niveau excité peut se faire par la desexcitation radiative ou non radiative d'un niveau supérieur. D'autre part, le niveau inférieur de la désexcitation radiative n'est pas forcément l'état fondamental de l'atome.

En outre la désexcitation radiative n'est pas instantanée et sa probabilité d'apparition est très variable d'un matériau à l'autre (de une fois par nanoseconde à une fois sur plusieurs centaines d'années pour les états métastables extrêmes). Cette probabilité d'apparition est donnée par le coefficient d'Einstein A_{21} relatif à l'émission spontanée de rayonnement.

Ce phénomène de photoluminescence se produit notamment pour des oxydes dopés par des terres rares (exemple : Nd :YAG) ou des milieux poreux (silicium poreux ou nanotubes de carbone).

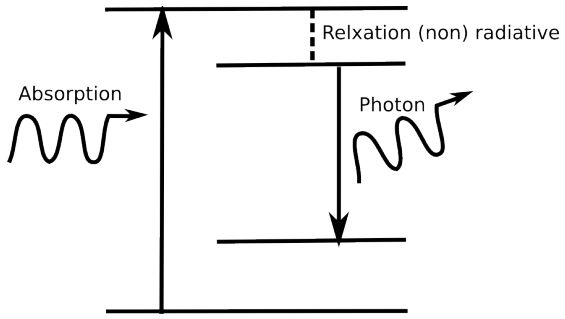


FIG. 1.3: Principe de la photoluminescence

Les principales utilisations de cette technique concernent les cellules solaires [10], les diagnostics biomédicaux [11] ainsi que la conception de lasers à base d'oxyde de terres rares dopé à l'erbium (Er^{3+}) pour l'émission dans l'infrarouge (2,8 μm et 1,5 μm) ainsi que dans le visible (vert 0,54 μm) [12].

1.8 Propagation de la chaleur dans un solide

En 1807, Fourier propose une loi valable en tout point d'un volume qui relie la densité de flux φ ($W.m^{-2}$) à la conductivité thermique du matériau λ_{th} ($W.m^{-1} \cdot K^{-1}$) et au gradient local du champ de température $T(x, y, z, t)$ [13] :

$$\overrightarrow{\varphi} = -\lambda_{th} \cdot \overrightarrow{grad}(T) \tag{1.19}$$

Cette formulation mathématique signifie que le flux de chaleur s'oppose au gradient de température et qu'il n'existe qu'en présence de ce gradient.

En partant de ce postulat, Fourier aboutit à l'équation générale de la chaleur :

$$div\left(\lambda_{th} \cdot \overrightarrow{grad}(T)\right) + q(t) = \rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \tag{1.20}$$

Tel que ρc_p est la capacité thermique volumique du matériau et $q(t)$ est une source de chaleur interne.

Afin d'étudier la propagation de la chaleur dans un matériau irradié par un laser, on peut en première approximation (cette approximation est valable dans le cas d'une interaction laser matériau supérieure à la nanoseconde ; à des échelles plus petites, des effets non linéaires peuvent apparaître), supposer une propagation de chaleur en une dimension (1D) dans la direction (z) normale à la surface du matériau. On obtient alors :

$$\frac{\partial^2 (\lambda_{th} \cdot T)}{\partial z^2} + q(t) = \rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$

Dans ce cas où la conductivité thermique (λ_{th}) ne varie pas dans la gamme de température considérée, l'équation de la chaleur se simplifie encore :

$$\lambda_{th} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q(t) = \rho c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \tag{1.21}$$

L'impact laser peut être considéré comme une source localisée à la surface de l'échantillon, car la profondeur de pénétration d'un rayonnement UV dans un métal est limitée à l'extrême surface (paragraphe 1.4.1).

En connaissant la distribution énergétique temporelle de l'impact laser $q(t)$ et les propriétés du matériaux (ρc_p), il est possible de remonter aux propriétés thermiques de ce dernier (comme la conductivité et la diffusivité thermique (d) tel que $d = \frac{\lambda_{th}}{\rho c_p}$) à partir de la connaissance des variations de température du matériau en fonction du temps et de la profondeur.

L'équation générale de la chaleur est une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre dans l'espace et du premier ordre dans le temps. Elle admet une infinité de solutions. Pour que le problème ait une solution unique, il est nécessaire d'imposer des conditions spécifiques à chaque situation : les conditions aux limites (températures initiales, flux de chaleur sur une surface, isolation des parois...). Dans des cas plus complexes où la capacité calorifique et/ou la conductivité thermique dépendent de la température, une résolution numérique de l'équation 1.20 est nécessaire.

1.8.1 Profondeur de pénétration d'une onde thermique

Comme dans le cas d'une onde électromagnétique, l'amplitude d'une onde thermique diminue en se propageant dans le matériau. La profondeur de pénétration caractéristique (l_p) de cette onde correspond à une atténuation de 60% de l'inten-

sité de l'onde thermique, elle est reliée à la diffusivité thermique d du matériau (la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur d'un point à un autre de ce matériau) ainsi qu'à la durée τ de l'impulsion laser :

$$l_p = \sqrt{d.\tau} \tag{1.22}$$

Par exemple, pour le silicium, la diffusivité vaut $0,85\,cm^2 \cdot s^{-1}$. Ainsi, si on considère une impulsion laser de 10 ns, la profondeur de pénétration de l'onde thermique est d'environ 1 µm. Le tableau 1.2 montre les valeurs de profondeur de pénétration de l'onde thermique pour différents métaux et pour différentes durées d'interaction [14].

Matériau	$\tau = 1\,ns$	$\tau = 10\,ns$	$\tau = 30\,ns$
Al	0,31	0,99	1,71
Au	0,36	1,13	1,95
Ni	0,15	0,48	0,83
Ti	0,10	0,30	0,53
W	0,26	0,83	1,43

TAB. 1.2: Profondeur de pénétration de l'onde thermique (µm) pour différents métaux à différentes durées d'impulsion

1.9 Modifications de surface induites par laser pulsé

En fonction de la distribution temporelle et énergétique du laser et des propriétés optiques de la surface irradiée, différents phénomènes de modification de la surface peuvent avoir lieu. Dans ce paragraphe, nous allons présenter la fusion, l'ablation et la formation de structures périodiques à la surface du matériau irradié.

1.9.1 Fusion par laser

Si la quantité d'énergie apportée par le laser est suffisante, l'élévation de température peut conduire à la fusion du matériau. Ce phénomène est utilisé pour des applications qui nécessitent une faible profondeur de traitement telles que la fusion de surface, d'alliage et de revêtement, le brasage ou même le soudage par laser. Les caractéristiques du bain fondu comme la durée de fusion, la surface fondue et les gradients de température sont fonction de l'énergie apportée par le laser, de la durée d'impulsion de la fréquence de répétition des tirs [15, 16].

La fusion par laser induit des modifications au niveau de la structure, de la tenue mécanique, des propriétés électriques ainsi que de la composition chimique de la surface traitée. Par exemple, la résistance à la corrosion s'améliore lorsqu'une surface est traitée [17]. Il a même été démontré expérimentalement que le changement de phase induit par une impulsion de l'ordre de la nanoseconde issue d'un laser peut être interprété comme la fusion d'une zone dont il est possible de prédire l'épaisseur, à l'aide d'un modèle thermodynamique [18].

Les principaux avantages de la fusion d'une surface par laser sont :

- une resolidification rapide, limitant la profondeur fondue qui reste homogène ;
- une très faible pénétration thermique donc de faibles contraintes mécaniques ;
- des aspérités de surface de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Le phénomène de fusion par laser peut être décrit en trois étapes 1.4 :

1. à $t = 0$, la surface est irradiée par le laser. L'onde est absorbée et la température de la surface atteint la température de fusion à $t = t_m$. La profondeur de la zone fondue augmente alors pour atteindre la profondeur h_0 au terme de la durée de pulse ($t = \tau$).

2. la profondeur de fusion continue de croître même au delà de $t = \tau$ grâce à l'enthalpie emmagasinée dans la matière. L'épaisseur du bain fondu atteint une profondeur maximale (h_1) à $t = t_{max}$. La température dans la zone fondue est alors homogène.

3. pour un temps $t > t_{max}$, la propagation de la fusion s'arrête et la resolidification commence. A $t = t_s$, toute la zone fondue est resolidifiée [15].

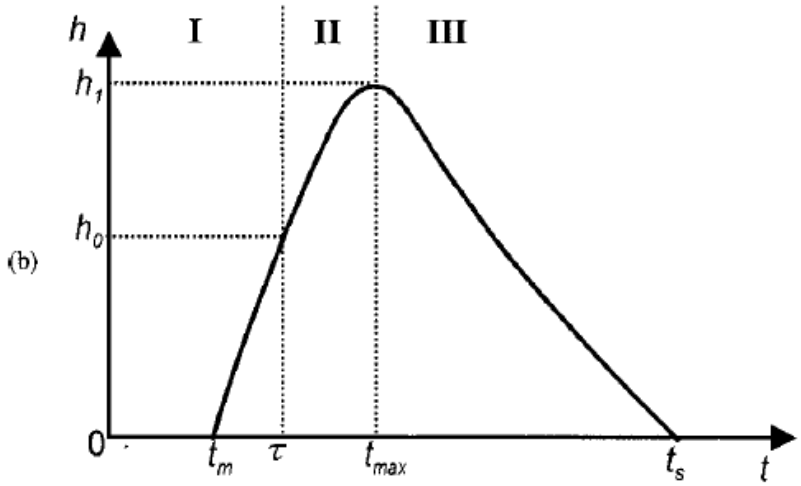


FIG. 1.4: Les variations de la profondeur de fusion en fonction du temps.

1.9.2 Ablation par laser

L'absorption des photons du faisceau laser se fait sur une épaisseur (profondeur de pénétration) fonction de la longueur d'onde du laser et de la diffusivité du matériau (équation 1.22). Cette profondeur étant très faible (de l'ordre de dix à quelques centaines de nanométres), l'épaisseur chauffée reste confinée en surface du matériau. Si la densité d'énergie du laser est suffisamment importante, la température à la surface du matériau atteint rapidement la température d'évaporation et il se produit une éjection de matière vaporisée dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible.

Le temps caractéristique de cette éjection est de l'ordre de la nanoseconde. Il se forme alors un plasma dont la température électronique initiale est très importante (100 eV). Ce plasma est localisé à surface de la cible et sa vitesse d'expansion est de l'ordre de 10^5 à $10^6\, cm.s^{-1}$ [19].

1.9.3 Formation d'ondelettes de surface (*ripples*)

Les déformations périodiques de la structure d'une surface induites par un faisceau laser appelées "LIPSS" (Laser Induced Periodic Surface Structure) ou *"ripples"* (rides en anglais) ont été observées pour la première fois par Brinbaum à partir de l'interaction d'un laser à rubis avec la surface de semi-conducteurs [20]. Ce phénomène est utilisé pour la structuration des métaux et semi-conducteurs à l'échelle nanométrique. Par exemple, le couplage de matériaux biologiquement actifs avec des dispositifs issus de la technologie de silicium peut être réalisé par auto-assemblage de couches minces sur des substrats de silicium nanostructurés par *ripples* [21, 22]. De plus, l'utilisation de nanostructures régulières pour des applications magnétiques constitue un domaine émergeant en matière de nanotechnologie innovante [23, 4].

Les *ripples* se produisent, en général, sur des structures métalliques réalisées sous forme de couches minces, généralement du chrome, du cuivre, de l'or ou de l'aluminium déposées sur verre ou silicium[1, 24]. Cependant, il est aussi possible d'en créer sur différents types de matériaux massifs qu'ils soient semi-conducteurs, métalliques ou diélectriques[25].

La première explication sur la formation des *ripples* était attribuée à des ondes acoustiques figées au niveau de la surface de l'échantillon [26]. Cependant, la mesure de la période de ces ondulations a montré que celle-ci était parfois du même ordre de grandeur que celle de la longueur d'onde du laser utilisé et que

leur orientation dépendait de la polarisation du laser ce qui était incompatible avec les ondes acoustiques.

De nos jours, trois phénomènes sont considérés comme pouvant être responsables de la formation des *ripples* :

- l'interférence entre l'onde incidente issue du laser et l'onde diffusée (causée par la rugosité ou les impuretés de la surface) induit un apport d'énergie non homogène à la surface du matériau [27, 28]. Ce phénomène a été découvert au début par irradiation laser sur des semi-conducteurs (silicium ou germanium) ou des métaux (aluminium, cuivre..) et récement sur des polymères. Les franges induites à la surface dépendent de l'intensité du laser. Dans ce cas, des rugosité de surface doivent exister dont la taille n'est pas trop faible par rapport à la longueur d'onde du laser ;
- l'instabilité de la phase vapeur-liquide-solide en mouvement au point d'interaction, lors de l'évaporation des couches minces métalliques [29, 25] : en raison de la faible conductivité thermique du substrat, l'énergie du laser reste principalement confinée dans la couche métallique ce qui augmente la durée de fusion du matériau [30]. En effet, l'énergie se concentre dans la partie inférieur de la couche mince (à l'interface couche nince- susbstrat) ce qui crée une différence de température entre les deux faces de la couche mince métallique. Les particules de fluide de plus forte densité se trouvent ainsi au-dessus de celles de plus faible densité. Lorsque la différence de température excède une certaine valeur appelée seuil de l'instabilité, le fluide est mis en mouvement et il y a apparirion de rouleaux parallèles dans l'ensemble du fluide. Les particules moins denses au-dessous subissent ainsi une poussée d'archimède et induisent un mouvement ascendant du fluide chaud. A ce niveau, les particules se réchauffent de nouveau et remontent. Le processus va s'entretenir en créant ces structures à la surface [31, 32].
- l'effet Marangoni [33, 34, 31, 32] : lors de la fusion du matériau, les gradients de tension superficielle dus à des gradients de température dans le bain fondu peuvent créer des contraintes en surface et induire des mouvements dans le fluide. Au dessus d'une certaine différence de température, des cellules d'écoulement apparaisset entre la face chauffée et la surface libre. Le fluide possède alors un mouvement ascendant dans le centre de descendant sur les bords. Un écoulement s'effectue alors vers les zones voisines où la tension superficielle reste inchangée. Ce mouvement de fluide peut également être dû à des inhomogénéités de température à l'interface liquide-air

ou liquide-solide entraînant une différence de tension superficielle dans le liquide. Les paramètres pouvants conduire à une stabilisation du phénomène sont la diffusion thermique (qui uniformise la distribution de température)et la viscosité(qui raalentit le mouvement des particules du fluide).

Le bombardement par un faisceau d'ions sur des semi-conducteurs comme le silicium [35, 36] et le germanium [37] ou sur des métaux comme l'argent [38] peut entraîner également la formation de *ripples*.

Il a été constaté expérimentalement que l'espacement entre deux sillons (ou la période spatiale des *ripples*) (Λ) dépend de la longueur d'onde du laser λ, de l'angle d'incidence θ_1 du laser par rapport à la normale à la surface et de l'indice de réfraction du matériau n selon l'équation suivante [39, 40] :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n \cdot (1 \pm \sin(\theta_1))} \tag{1.23}$$

Guillermin *et al.* [41] ont montré que cette formule empirique n'est pas valable dans le cas d'une excitation de durée inférieure à la picoseconde sur des échantillons massifs, semi-conducteurs (silicium) et métalliques (cuivre). D'autres expériences ont montré que la période des *ripples* dépendait de l'énergie du laser.

Reif *et al.* [40] ont montré que si le laser est polarisé linéairement alors la direction des *ripples* est toujours perpendiculaire à la direction de polarisation. Cependant les *ripples* obtenus à partir d'un laser polarisé circulairement ne présentent pas d'orientation préférentielle.

Dans le cas d'échantillons massifs, des *ripples* de différentes périodes spatiales peuvent être induites lorsque les conditions expérimentales sont modifiées (énergie du laser, le nombre de tirs laser...). Chaque type de *ripples* possède ses propres caractéristiques et ses propres conditions de formation [41].

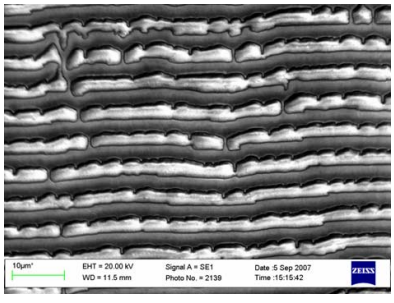


FIG. 1.5: Image MEB des *ripples* de surface d'après Gedvilas *et al.* [1]

1.10 Conclusion

Après une description succincte de l'interaction photons/surface, nous avons montré l'essentiel des phénomènes engendrés en fonction de la fluence laser (*i.e.* Densité d'énergie) : le chauffage, la fusion, l'initiation de l'ablation, la formation d'ondelettes à la surface et enfin l'émission d'un rayonnement de photoluminescence. Nous nous sommes attachés à illustrer surtout les aspects en lien direct avec les applications étudiées durant cette thèse. Les éléments intéressants qui ressortent de l'analyse de ce chapitre sont la connaissance des propriétés optiques (réflectivité, transmissivité et émissivité) des matériaux et de leur dépendance aux spectres d'absorption (essentiellement UV) ou d'émission (UV, Visible et IR). En particulier, nous avons montré que la profondeur d'absorption des photons UV est faible ce qui confine la source de chaleur (ou de flux) en extrême surface (entre 1 et 10 nm sous la surface de l'échantillon). Le transfert de l'énergie des photons se fait alors par l'intermédiaire des phonons optiques transverses. La source de chaleur va créer un gradient thermique responsable de la propagation d'une onde thermique dans le matériau sur une échelle qui dépend des propriétés thermiques du matériau (diffusivité/conductivité thermique) et du temps caractéristique de l'interaction. L'étude du rayonnement thermique nous a permis de considérer le décalage de l'émittance d'un matériau vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque sa température augmente. Cette considération est importante dans le choix de l'instrumentation qui sera associée à l'étude dynamique du rayonnement émis lors de l'interaction matière-laser nanoseconde. Enfin, la compréhension des phénomènes de *ripples* et de photoluminescence est importante pour l'interprétation des expériences car ils peuvent perturber le rayonnement thermique mesuré.

Nous examinons dans le chapitre suivant quelques techniques expérimentales utilisées pour caractériser et/ou estimer les phénomènes que nous venons de présenter afin de bien situer notre démarche lors de la conception et de la mise au point de notre dispositif expérimental.

Chapitre 2

Revue des méthodes d'investigation expérimentale des processus thermophysiques induits par laser

Il est bien établit que la nature du rayonnement laser utilisé (densité d'énergie, longueur d'onde, durée d'impulsion...) influence les traitements de surfaces réalisés qui vont, pour des durées d'interaction de quelques nanosecondes, d'un simple phénomène de chauffage (plus ou moins superficiel selon la longueur d'onde) à des phénomènes de changement d'état (fusion/recristallisation, évaporation et ablation). Les procédés et les applications industriels (perçage, découpage, soudage, alliage et revêtement) ou du domaine de la recherche nécessitent le contrôle des modifications de surface (morphologie, composition physico- chimique, amélioration/détérioration des propriétés tribologiques, mécaniques,...). Pour les régimes d'interaction continue (durée d'interaction supérieure à la milliseconde), les mesures thermiques par contact ou par caméra IR rendent possible ce type de contôle [42]. En revanche, lorsque la durée d'interaction devient inférieure à la microseconde, les analyses de surface se font généralement après les traitements par laser, c'est-à-dire en phase *post-mortem*. Un contrôle dynamique peut se faire néanmoins par spectroscopie et/ou ellipsométrie résolues en temps [43, 44] afin d'étudier le plasma induit par le laser ou les modifications des propriétés optiques de la surface traitée. Le contrôle de la température devient alors difficile pour ces échelles de temps courtes et il nécessite l'emploi de capteurs optiques rapides (photodiode, tube photomultiplicateur...) qu'il faut étalonner pour chaque configuration. Avant d'aborder la méthodologie de la mise au point de notre dispositif expérimental avec son double volet optique et thermique, nous nous proposons

ici de présenter quelques données bibliographiques concernant les techniques expérimentales associées à l'étude des phénomènes qui sont l'objet de cette thèse : la formation de *ripples*, la photoluminescence, la fusion/resolidification et enfin la relaxation temporelle de la température de surface. Ce dernier point, en lien direct avec la caractérisation thermophysique des surfaces complexes (*i.e.* surfaces poreuses), sera particulièrement développé pour bien situer la contribution de notre recherche.

Dans un premier temps nous décrirons dans ce chapitre quelques méthodes d'étude des phénomènes de photoluminescence ainsi que la formation des ondelettes de surface (*ripples*). Par la suite, nous réaliserons une étude détaillée sur les techniques de diagnostic des propriétés thermophysiques d'un matériau.

2.1 Méthodes d'analyse des phénomènes non-thermiques

Le laser utilisé pour les analyses des propriétés thermiques d'un échantillon peut, dans certains cas, donner lieu à des phénomènes non-thermiques comme la photoluminescence. Il peut également modifier la structure et la morphologie de la surface analysée. Nous allons voir dans cette partie, les moyens de caractérisation de ces deux phénomènes.

2.1.1 La photoluminescence

Le principe général de cette analyse consiste à mesurer le rayonnement non thermique émis par un échantillon au cours de sa relaxation qui suit une excitation radiative brève à une longueur d'onde donnée (voir chapitre 1.7). En général, on cherche à déterminer la distribution spectrale de cette photoluminescence ainsi que son rendement.

La détection de l'intensité du signal de photoluminescence en fonction des longueurs d'onde émises par l'échantillon est réalisée généralement à l'aide d'un monochromateur équipé d'un tube photomultiplicateur (spectromètre). Il est également possible d'effectuer une mesure résolue en temps en suivant l'évolution temporelle d'une longueur d'onde particulière émise par l'échantillon au cours de sa relaxation. On utilise alors préférentiellement un filtre qui ne laisse passer que la longueur d'onde désirée et une photodiode rapide de type GaInAs [45] que l'on relie à un oscilloscope dont l'impédance d'entrée est réglée sur 50 Ω [46]. Sans le filtre interférentiel, le signal de photoluminescence est intégré sur toutes les

longueurs d'onde ce qui peut poser problème en raison de la réflexion du faisceau d'excitation par la surface de l'échantillon ou en raison du rayonnement thermique émis par cette dernière. La figure 2.1 résume les différents systèmes de détection d'un signal de photoluminescence.

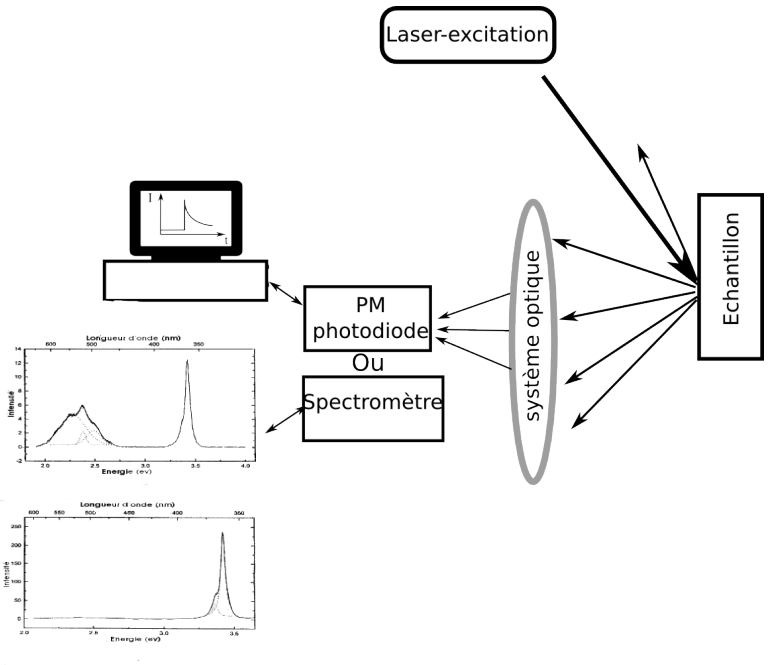


FIG. 2.1: Schéma représentant des systèmes de détection du signal de photoluminescence

2.1.2 Changements de structure et /ou de morphologie de surface

Les mécanismes qui régissent l'interaction laser-matière dépendent du temps d'interaction et de l'énergie absorbée à la surface. L'énergie électromagnétique transmise à la matière est convertie en chaleur. Cette dernière engendre une élévation de température, des changements d'état ainsi que des transformations morphologiques et structurelles à la surface du matériau irradié [47, 48].

Ces phénomènes dépendent également de la nature physico-chimique des échantillons. Parmis les changements de structures, les *ripples*, des structures périodiques induits par laser à la surface d'un matériau sont largement étudiés [24, 23].

Afin d'étudier l'évolution temporelle de la structure de la surface de l'échantillon, on peut utiliser la méthode de réflectivité résolue en temps (RRT). Cette méthode sera décrite dans la partie 2.2.2.4. L'étude temporelle de la formation de

ripples à la surface des matériaux massifs [49] ou sous forme de couches minces [1] a également été étudiée *in situ* avec cette méthode de diagnostic.

Par ailleurs, l'étude morphologique et chimique de la surface irradiée se fait généralement avec un microscope électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET), avec un AFM (atomic force microscopy), avec un dispositif de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), ellipsométrie, diffraction des rayons X...

2.2 Méthodes de mesure thermique

2.2.1 Classification des méthodes utilisées pour l'étude des propriétés thermiques de matériaux

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondées sur l'étude de la variation d'une ou plusieurs propriétés physiques en fonction de la température. Il s'agit donc essentiellement d'étudier le comportement des matériaux selon des considérations thermodynamiques des états d'équilibre, de thermodynamique des processus irréversibles ou selon des considérations cinétiques, associées aux changements d'états (phénomènes de transition) et aux phénomènes de relaxation qui peuvent les accompagner.

Dans ce chapitre nous n'aborderons que le cas des méthodes d'analyse thermique appliquées à des matériaux sous forme de couches minces, dans le cas où l'échauffement est sans contact . Ces techniques seront classées selon le mode de chauffage de l'échantillon analysé. On distinguera ainsi les méthodes électrothermiques et les méthodes photothermiques [50].

2.2.1.1 Les méthodes électrothermiques

En général, on utilise une résistance électrique ohmique qui permet de créer un gradient de température qui va se propager dans le matériau. Cette technique peut être réalisée en régime stationnaire aussi bien qu'en régime transitoire. Les méthodes appropriées à cette technique sont principalement :

1. la méthode de la bande chaude : une bande métallique résistive, en contact avec la couche mince à caractériser, est chauffée au moyen d'une impulsion électrique ou par irradiation laser. L'échauffement modifie la résistance électrique de cet élément qui se refroidit par convection dans l'air, rayonnement thermique et par conduction thermique dans la couche mince sur laquelle

il est apposé. Si la couche mince conduit bien la chaleur, le refroidissement de la bande métallique dépend essentiellement de la conductivité thermique de la couche. Par conséquent, la mesure de la relaxation temporelle de la résistance de la bande thermique permet, après étalonnage, de remonter à l'évolution de la température de la sonde. La résistance de la sonde est mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone, il s'agit d'un montage classique pour la mise en œuvre de thermistances. La figure 2.2 montre un exemple de ce circuit. La bande métallique est représentée par sa résistance électrique (Rx). Dans le cas idéal où $\mathrm{R_1 = R_2 = R_3 = R_x\,(t = 0) = R_0}$ et en supposant que la variation relative de la résistance $\left(\frac{\Delta R_x}{R_0}\right)$ de la bande métallique est faible, on a :

$$\frac{\Delta R_x}{R_0} \approx -2\left(\frac{2\,(V_D - V_B)}{V_A - V_C} + 1\right) \tag{2.1}$$

Pour déterminer les paramètres thermiques de la couche mince, on ajuste un modèle théorique sur les mesures expérimentales. Ce modèle dépend entre autre de la conductivité thermique de la couche mince.

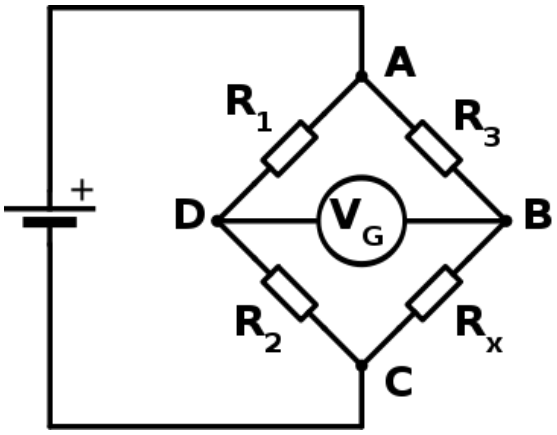


FIG. 2.2: Pont de Wheatstone (Rx repésente la résistance de la bande métallique)

2. la méthode 3ω : cette méthode détermine également la conductivité thermique d'un matériau en utilisant une bande métallique apposée à la surface de ce dernier [51]. Cette sonde sert à la fois de source de chaleur et de thermomètre. Elle est parcouru par un courant alternatif sinusoïdal à la pulsation ω. Ce courant chauffe la sonde métallique et il se propage une onde thermique dans le matériau analysé. Cette onde a la particularité d'induire une composante sinusoïdale à la pulsation 3ω sur la tension électrique

V mesurée aux bornes de la bande métallique telle que :

$$V = V_\omega \cos(\omega t) + V_{3\omega} \cos(\omega t - \varphi) + V_{3\omega} \cos(3\omega t - \varphi) \tag{2.2}$$

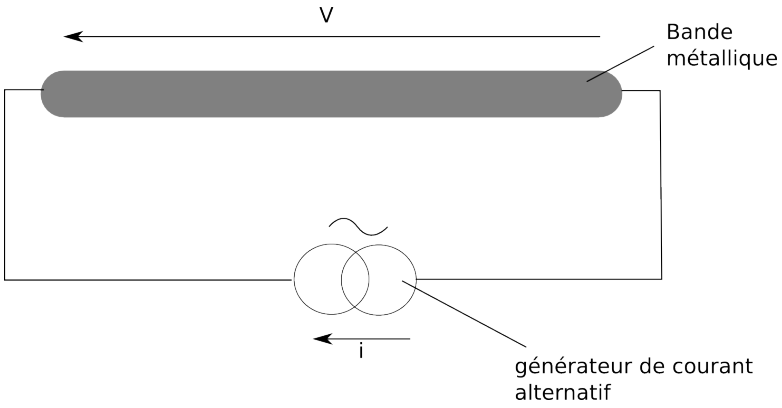


FIG. 2.3: Schéma de la bande métallique utilisée pour la méthode 3ω. Généralement, la largeur est de quelques dizaines de micromètres, la hauteur de quelques centaines de nanomètres et la longueur fait plusieurs millimètres

La mesure de l'amplitude $V_{3\omega}$ permet de remonter aux propriétés thermiques du matériau analysé et plus particulièrement à sa conductivité thermique à partir de la mesure des oscillations de la température :

$$\Delta T = \frac{2 \cdot V_{3\omega}}{I \cdot R \cdot \alpha} \tag{2.3}$$

où I est l'amplitude du courant qui traverse la bande métallique, R est la résistance de cette dernière et $\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$ est le coefficient de variation thermique de la résistivité de la bande métallique.

D'un point de vue expérimental, la principale difficulté est de mesurer précisément l'amplitude $V_{3\omega}$ qui représente en général entre un dixième et un centième de l'amplitude V_ω. Pour ce faire, on utilise préférentiellement un amplificateur avec verrouillage de phase (lock-in amplifier).

Bien que cette technique ait été développée originellement pour l'analyse de matériaux massifs isotropes ayant une faible conductivité thermique, cette méthode a été appliquée avec succès pour déterminer la conductivité thermique de couches minces déposées sur des substrats ayant une conductivité thermique importante [52].

En outre, cette technique présente l'avantage d'être insensible aux radiations thermiques émises par l'échantillon et elle permet de réaliser une analyse résolue

spatialement dans un plan.

Ces méthodes basées sur l'apport d'énergie thermique par conduction contribuent parfois à la détérioration de l'échantillon ou au changement de ses propriétés thermiques ou morphologiques [53].

2.2.1.2 Les méthodes photothermiques

Dans ces méthodes, l'échantillon est chauffé par absorption de photons en régime instationnaire. Elles sont divisées en deux catégories :

- les méthodes photothermiques impulsionnelles qui correspondent à un mode de chauffage pulsé : méthode flash, la radiométrie flash appelée aussi méthode de radiométrie photothermique pulsée (mesure des radiations infrarouges émises par l'échantillon analysé) et la réflectivité résolue en temps (mesure des variations de la réflectivité de la surface) ;
- les méthodes photothermiques périodiques qui correspondent à un régime de chauffage continu modulé : technique mirage [54] (ou technique de déflection) et la méthode photo-acoustique (mesure des variations de pression).

Toutes ces techniques permettent de déduire non seulement des propriétés thermiques mais aussi des propriétés optiques, morphologiques et structurelles de la surface analysée.

En règle générale, la résolution temporelle des méthodes photothermiques impulsionnelles est meilleure que celle des méthodes périodiques qui sont plus adaptées pour l'analyse de phénomènes lents.

Enfin, en fonction de l'énergie imposée, les méthodes photothermiques peuvent être non destructrices. Elles présentent l'avantage d'être réalisées sans contact ce qui permet de pallier aux inconvénients inhérents aux méthodes électrothermiques. De plus, ces méthodes permettent de déterminer les propriétés thermiques des matériaux soit sous leur forme massive soit sous forme de couches minces.

2.2.2 Les méthodes photothermiques impulsionnelles

Ces méthodes sont basées sur un bref apport d'énergie radiative dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge. Elles permettent d'analyser des matériaux massifs homogènes ou composites, des matériaux avec revêtement de couches minces mais aussi des liquides.

Le principe consiste à exposer l'échantillon à une excitation radiative impulsionnelle (généralement un laser) puis de suivre l'évolution de sa température de

surface ou d'une autre grandeur qui lui est liée.

2.2.2.1 La méthode flash

La méthode flash est une méthode couramment employée pour la mesure de la diffusivité (grandeur caractérisant la vitesse de pénétration et d'atténuation d'une onde thermique dans un milieu) thermique des matériaux [55, 56]. Elle consiste à exciter un échantillon plan de petite dimension en le soumettant à une brève impulsion thermique sur sa face avant. La source de chaleur chauffe la surface de l'échantillon d'une façon homogène. Les radiations thermiques émises par l'échantillon sont mesurées en fonction du temps. La méthode flash permet aussi de déterminer les propriétés thermiques des liquides [57].

2.2.2.2 Flash face avant ou pyrométrie infra-rouge rapide (PIR)

Cette méthode est également appelée méthode de radiométrie photothermique pulsée. C'est une méthode non destructive qui permet, à partir de la comparaison d'un modèle analytique avec les résultats expérimentaux, de déterminer les propriétés thermiques de l'échantillon (sous forme de couches minces ou bien sous forme massive) comme sa conductivité thermique et son effusivité thermique.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer les radiations thermiques infrarouge émises depuis la face avant de l'échantillon à la suite d'une excitation par une source de chaleur généralement constituée d'un laser pulsé ou d'une lampe flash. Les radiations thermiques sont focalisées sur un détecteur IR par le biais d'un système optique de focalisation (lentilles et/ou miroirs). Cette méthode a été utilisée pour mesurer, par exemple, la conductivité thermique des couches minces de diamant [58].

Pour pouvoir déduire la température de la surface de l'échantillon à partir des radiations thermiques qu'il émet, un étalonnage est nécessaire. Pour cela, un corps noir est utilisé comme étalon à différentes températures. Le signal temporel fourni par le capteur IR ($V(t)$) s'exprime alors par la relation 2.4 [53] :

$$V(t) = K\left[\varepsilon \cdot L_0\left(T(t)\right) + (1-\varepsilon) \cdot L_e\left(t\right)\right] + V_0 \tag{2.4}$$

où, K et V_0 sont des paramètres instrumentaux, ε est l'émissivité moyenne de la surface sur la plage de longueur d'onde spectrale du détecteur, $L_0\left(T(t)\right)$ est la luminance du corps noir à la température T et $L_e\left(t\right)$ est la luminance du rayonnement arrivant à la surface de l'échantillon.

Trois principaux paramètres doivent être connus dans cette méthode : l'émissivité de la surface, l'absorptivité du matériau et la densité de flux arrivant à la surface de l'échantillon. Ces paramètres permettent de connaître la densité d'énergie absorbée ou émise par le matériau. L'émissivité n'est pas constante en fonction de la température et elle n'est pas connue pour tous les échantillons. L'absorptivité du matériau est nécessaire pour le calcul du flux absorbé par l'échantillon. Il faut également connaître les propriétés optiques du matériau ou de la couche mince analysée. En effet, il est nécessaire de s'assurer que l'échantillon ne soit pas transparent à la longueur d'onde d'excitation ni sur la plage de détection.

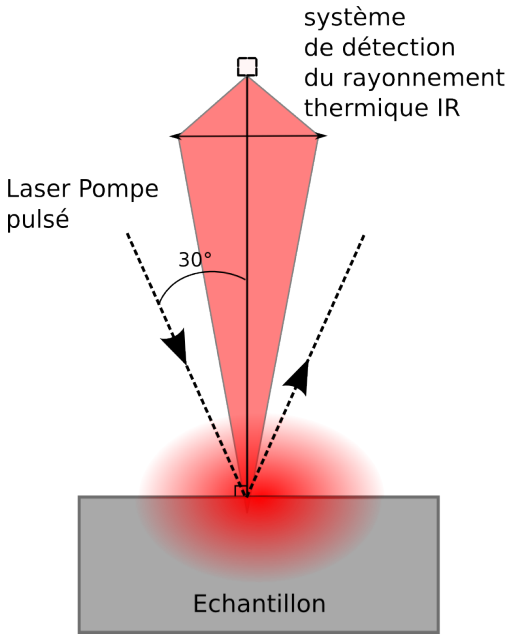


FIG. 2.4: Schéma simplifié de la méthode de radiométrie photothermique

Cette méthode permet d'étudier les propriétés thermiques du matériau lors de sa fusion, ou de la formation d'un plasma lorsqu'il est ablaté par un apport d'énergie assez important.

2.2.2.3 Flash face arrière

Dans ce cas, la détection se fait depuis la face arrière de l'échantillon. Cette méthode permet de caractériser thermiquement des matériaux massifs ainsi que les matériaux stratifiées à un ou plusieurs niveaux. Cette méthode permet également de déterminer les propriétés thermiques des liquides [57].

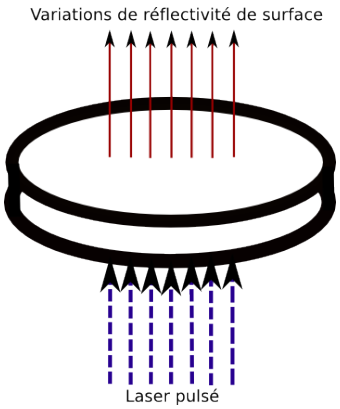


FIG. 2.5: Schéma simplifié de la méthode flash

Afin de réaliser la mesure dans les meilleures conditions, il est préférable d'isoler l'échantillon et de l'exciter avec une source de chaleur très brève ou une source continue modulée à grandes fréquences pour s'assurer que ses propriétés thermiques ne changent pas au cours de l'expérience, ce qui est valable dans le cas d'une faible élévation de température et pour un temps de mesure relativement long. D'après la courbe de relaxation de la température de surface (appelée thermogramme), la diffusivité thermique peut être calculée selon l'équation de Parker [59] (équation 2.5) :

$$d = \frac{e^2 \cdot 1,38}{t_{\frac{1}{2}}} \tag{2.5}$$

avec d est la diffusivité thermique, e est l'épaisseur de l'échantillon, et $t_{\frac{1}{2}}$ est la largeur à mi-hauteur de la variation temporelle de la température émise par la face arrière.

2.2.2.4 Thermoréflectance ou réflectométrie résolue en temps (RRT)

Cette méthode est également connue sous l'appellation "pompe-sonde". Les principaux avantages de cette méthode sont la large bande passante spectrale, la grande résolution spatiale et son interprétation relativement simple. Comme pour les méthodes précédentes, la source d'excitation est une source radiative. Un faisceau laser pompe va chauffer la face avant de l'échantillon pendant un temps d'interaction compris entre quelques picosecondes et quelques nanosecondes. Afin que cette méthode de réflectivité soit résolue en temps, un second laser continu est utilisé pour sonder les variations de la réflectivité de la surface de la face avant. Ces variations sont détectées par une photodiode rapide ayant un temps de réponse de

l'ordre, en général, de quelques picosecondes. Puisque la réflectivité de la surface dépend de sa température[60, 61], le signal délivré par cette photodiode est donc proportionnel aux variations de température de la surface. D'après Grauby *et al.* [62], la relation qui lie la réflectivité R de la surface à sa température T est la suivante :

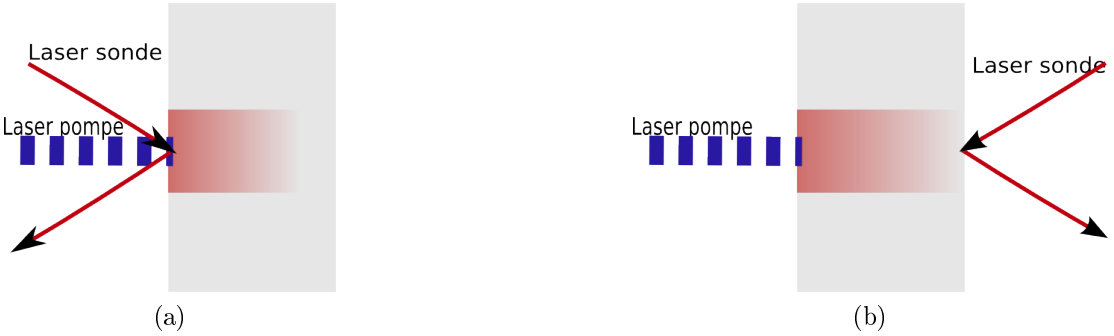
$$\frac{\triangle R}{R} = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial t} \cdot \triangle T = k \cdot \triangle T \tag{2.6}$$

où k est le coefficient de thermoréflectance qui dépend de la nature de l'échantillon et de son épaisseur.

Cette méthode permet non seulement la détermination des propriétés thermophysiques comme la diffusivité thermique et la conductivité thermique [63] mais aussi la détermination de la résistance thermique de contact dans le cas de couches minces.

On peut également utiliser un laser sonde picoseconde pour suivre les variations de la température de surface sur une échelle de temps plus rapide surtout dans les cas des couches minces d'épaisseur très faible (quelques nanomètres). Plusieurs lasers sondes peuvent aussi être utilisés dans le but d'étudier la réponse du matériau pour différentes longueurs d'onde et différentes profondeurs d'absorption dans un matériau. Dans ce cas, on parle de spectroscopie de thermoréflectance.

Le faisceau laser sonde peut être orienté vers la face arrière de l'échantillon tandis que le faisceau laser pompe chauffe la face avant. Dans ce cas il s'agit de la thermoréflectance en face arrière utilisée principalement pour des échantillons massifs [64].



(a) (b)

FIG. 2.6: Représentations schématiques de la méthode de mesure de la réflectivité résolue en temps en face avant (a) et en face arrière (b)

La détermination des propriétés thermiques est obtenue par la résolution de l'équation de la chaleur [65] (équation 1.20). La source de chaleur interne est définie par $q(t) = I \cdot (1-R) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2}$ (avec z la profondeur normale à la surface de l'échantillon, t le temps, R la réflectivité de l'échantillon, I l'intensité du laser, α le coefficient d'absorption dans le matériau et τ est le temps d'interaction entre le laser et l'échantillon). L'équation de chaleur s'écrit donc :

$$C \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial^2 z} + I(1-R) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \tag{2.7}$$

Cette méthode a par exemple été utilisée pour la détermination de la résistance thermique de contact de couches minces de molybdène [66]. La résistance thermique de contact quantifie l'opposition à un flux de chaleur entre deux isothermes entre lesquelles s'échange un flux de chaleur.

La thermoréflectance, est également une méthode non destructive qui permet d'étudier les changements d'état d'un matériau [67], les déformations de surface d'un métal, la formation du plasma sur la face de l'échantillon exposée au laser pompe et enfin les processus non-linéaires qui provoquent l'absorption d'un rayonnement dans un matériau [16].

L'allure des signaux de variation de réflectivité de surface collectés avec cette méthode dépend de la nature de l'échantillon : la valeur de la réflectivité de surface d'un métal décroît lorsque la température augmente, ce qui se traduit par une diminution du signal détecté [68, 69] alors que dans le cas des semi-conducteurs, ce signal augmente avec la température [70, 71].

2.2.3 Les méthodes photothermiques périodiques

Ces méthodes mettent en œuvre un faisceau laser pompe continu modulé en fréquence. Cette modulation de l'irradiation de l'échantillon permet d'étudier la relaxation de la surface de l'échantillon après qu'il ait été porté à une température relativement stable par le laser pompe.

2.2.3.1 L'effet mirage

Le dégagement de chaleur généré par l'interaction d'un faisceau laser continu avec l'échantillon analysé provoque des ondes thermiques qui se propagent dans l'échantillon ainsi que dans le milieu gazeux dans lequel il est placé (généralement de l'air à la pression atmosphérique). Un second faisceau laser permet alors de sonder en continu l'indice de réfraction de ce milieu. Pour ce faire, on utilise un

phénomène analogue à un mirage : la variation de température induit un changement de l'indice de réfraction du milieu qui fait dévier le faisceau laser sonde. Plus précisément, en raison de la présence d'un gradient d'indice de réfraction, le faisceau laser sonde ne suit plus une trajectoire rectiligne lorsqu'il passe à proximité de la surface chauffée. Cette déviation dépend de la diffusivité du matériau dont est constitué l'échantillon analysé. Elle peut être estimée à partir d'un modèle théorique que l'on ajuste sur les données expérimentales recueillies.

Cette méthode est applicable pour les matériaux massifs [72], pour les couches minces [73] ou bien pour les liquides [74].

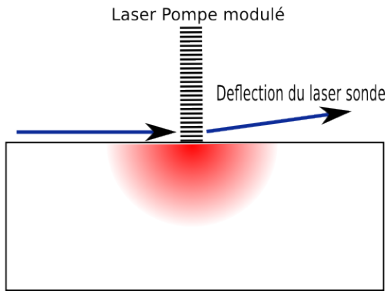


FIG. 2.7: Schéma simplifié de la méthode mirage

2.2.3.2 La spectroscopie photo-acoustique

Comme précédemment, on utilise un laser continu modulé comme source d'excitation. Cette radiation lumineuse est dirigée vers l'échantillon placé dans une enceinte contenant un gaz (généralement à la pression atmosphérique). L'éclairement périodique de l'échantillon entraîne une élévation de sa température et l'onde thermique induite s'accompagne d'une onde acoustique qui se propage dans le volume de l'enceinte. Cette onde est enregistrée avec un microphone. Le signal enregistré dépend de la longueur de diffusion thermique, de la diffusivité thermique de l'éprouvette, du gaz de l'enceinte ainsi que de l'absorptivité du matériau. De nombreux autres paramètres expérimentaux interviennent et influencent le signal mesuré.

Cette méthode permet de mesurer les propriétés thermiques et plus particulièrement la diffusivité des matériaux massifs [75], des matériaux poreux [76] et des couches minces [77]. Ainsi, De Izarra *et al.*ont déterminé la conductivité thermique de nanopoudres d'aluminium en utilisant cette technique [78].

Tout gaz absorbant dans l'infrarouge est aussi détectable avec cette méthode et la limite de détection obtenue est directement liée au coefficient d'absorption

du gaz et à la puissance du laser émettant à la longueur d'onde considérée. Ainsi la spectrométrie photo-acoustique est une méthode fiable pour détecter les gaz toxiques et les polluants atmosphériques. Elle est par conséquent utilisée pour l'analyse de l'air dans les ateliers, les entrepôts de produits chimiques, les laboratoires, les hôpitaux, pour le contrôle des fuites ou pour les études de systèmes de ventilation...[79]

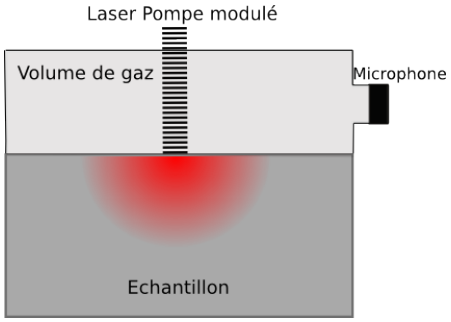


FIG. 2.8: Schéma simplifié de la spectroscopie photo-acoustique

2.3 Conclusion

Nous venons de présenter comment caractériser différents processus thermiques ou non thermiques pouvant se produire à la suite ou au cours d'une interaction laser-matière. Nous avons ainsi constaté qu'il existe toute une variété de méthodes de diagnostic qui permettent de déduire les propriétés thermiques, optiques et structurales de la surface des échantillons analysés. En nous basant sur cette étude bibliographique, nous avons conçu notre dispositif expérimental afin d'associer deux méthodes de diagnostic : la pyrométrie IR rapide (PIR) et la réflectométrie résolue en temps (RRT). Le fait que chaque méthode est sensible à un paramètre différent, rend ces deux méthodes complémentaires. Le chapitre suivant présente comment nous les avons mises en œuvre sur notre système expérimental.

Chapitre 3

Conception du dispositif expérimental

Après avoir étudié les différentes méthodes de mesure des phénomènes induits par interaction laser-matière il convient de choisir nos diagnostics selon la nature des échantillons à étudier et les caractéristiques thermiques que l'on souhaite déterminer. Pour mener à bien notre travail, nous avons fait le choix d'associer les méthodes de pyrométrie IR (PIR) rapide et de réflectométrie résolue en temps (RRT).

En effet, nous avons vu précédemment que les méthodes photothermiques pulsées peuvent être appliquées à des matériaux massifs aussi bien qu'à des couches minces. Dans le cas de l'étude des propriétés thermiques, ces méthodes ne détériorent pas l'échantillon et ne changent ni ses propriétés thermiques et optiques, ni sa structure. En utilisant un laser pulsé dont la longueur d'onde correspond à un coefficient d'absorption assez important pour la plupart des métaux, associé à un détecteur IR avec une large plage de sensibilité spectrale et un système optique bien réglé, la méthode de pyrométrie IR rapide constitue un diagnostic fiable, simple et rapide pour la détermination des paramètres thermiques de l'échantillon analysé.

La méthode de mesure de la réflectométrie résolue en temps (RRT) peut partager le même laser pompe que la méthode de pyrométrie IR mais nécessite également un laser sonde continu peu puissant.

Chacune de ces deux techniques (PIR et RRT) étant sensible à un paramètre différent, leur couplage permet d'obtenir un dispositif expérimental adapté pour la mesure de l'effusivité thermique, de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique des matériaux sous forme massive ou sous la forme de couches

minces. Il nous est également possible de déterminer la résistance thermique de contact entre une couche mince et son substrat. De plus, nous avons la possibilité d'étudier la cinétique de fusion (seuil de fusion, durée du bain fondu et le seuil de resolidification) ainsi que les variations des propriétés thermiques en fonction des changements de phase sans oublier la détermination du seuil d'ablation en fonction des différents seuils d'énergie interagissant avec l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la conception de notre système expérimental et nous allons justifier les choix technologiques que nous avons été amenés à réaliser.

3.1 Choix du laser pompe et mise en forme du faisceau

Afin d'étudier l'interaction laser-matière, il est préférable d'utiliser un rayonnement d'excitation ultraviolet pulsé essentiellement pour trois raisons :

1. le facteur d'absorption des matériaux est généralement plus élevé dans ce domaine de longueur d'onde. En effet, lorsqu'un rayonnement suffisamment énergétique est envoyé sur un matériau, l'interaction laser-matière génère un plasma (ablation) qui peut affecter la propagation du faisceau laser. Ce plasma est caractérisé par une fréquence propre (f_p) définie par :

$$f_p = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{n_e q^2}{m_e \epsilon_0}}$$

avec n_e la densité électronique du plasma (m^{-3}), m_e la masse d'un électron (kg), q la charge élémentaire d'un électron (c) et ϵ_0 la permittivité du vide ($s^4 \cdot A^2 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$).
Cette fréquence plasma détermine si un rayonnement électromagnétique est réfléchi par le plasma ou s'il est transmis à travers ce dernier : si la fréquence du rayonnement qui irradie l'échantillon analysé est inférieure à la fréquence plasma alors l'onde électromagnétique est réfléchie par le plasma et n'atteint plus la surface de l'échantillon. Sinon le plasma est quasi-transparent et l'onde électromagnétique atteint la surface de l'échantillon. Pour illustrer ce phénomène, on peut citer le cas du cuivre pour lequel, lorsque l'interaction laser-matière conduit à l'apparition d'un plasma, l'absorptivité est quasiment nulle à $\lambda = 10,5\,\mu m$ ($2,9 \times 10^{13}$ Hz) (dans l'infrarouge) alors

qu'elle est de 80% à $\lambda = 248\,nm$ ($1,2 \times 10^{15}$ Hz) (dans l'ultraviolet) [80] ;

2. pour caractériser une couche mince, il est nécessaire que le faisceau laser d'analyse ne pénètre pas jusqu'au substrat sur lequel la couche est déposée. La profondeur de pénétration de l'onde électromagnétique, assimilée à l'épaisseur de peau du matériau (équation 1.13), est plus faible dans l'UV que dans le visible ou l'IR. Cette tendance est renforcée par le fait que la partie imaginaire de l'indice de réfraction du matériau est généralement plus importante dans l'UV.
   Un autre paramètre influence la profondeur de pénétration de l'analyse : la durée de l'impulsion laser. En effet, plus l'impulsion laser est brève plus la profondeur de pénétration de l'onde thermique d'analyse est faible. L'épaisseur minimale de nos couches minces étant de quelques dizaines de nanomètres, une impulsion UV d'une durée inférieure à 100 ns est nécessaire pour ne pas sonder le substrat. Le tableau 3.1 présente quelques valeurs d'épaisseur de peau pour certains métaux à différentes longueurs d'ondes et montre qu'elle est plus faible dans l'UV.

Matériau	Al	Cu	Fe	Mo	Ni
λ =266 nm	13,1	25,4	21,0	21,3	11,0
λ =400 nm	13,5	20,8	21,0	19,8	27,0
λ =532 nm	13,5	32,7	25,4	23,5	26,5
λ =800 nm	14,8	24,2	35,4	37,3	29,5
λ =1064 nm	16,5	20,0	39,7	40,1	33,2

TAB. 3.1: Valeurs de l'épaisseur de peau (en nm) pour différents matériaux à différentes longueurs d'onde

3. l'utilisation d'un rayonnement UV permet de ne pas perturber l'analyse du rayonnement IR émis par l'échantillon lors de l'analyse par pyrométrie IR (PIR). En effet, le domaine spectrale du faisceau laser UV est bien distinct du rayonnement IR analysé.

Pour notre dispositif, nous avons choisi d'utiliser un laser pompe excimère impulsionnel KrF (Lambda Physik Compex 205). Son taux de répétition peut être ajusté entre 1 Hz et 40 Hz et l'énergie du rayonnement qu'il produit est modulable de 100 à $400\,mJ$. La longueur d'onde du rayonnement émis est de 248 nm et la durée d'impulsion τ est de 30 ns (largeur à mi-hauteur).

Pour pouvoir étudier convenablement l'interaction laser-matière, il est important de contrôler les principaux paramètres du laser pompe tels que la forme et la durée de l'impulsion, la distribution spatiale de l'énergie du faisceau laser ainsi que sa distribution spectrale. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, la profondeur d'analyse du matériau à étudier dépend de son temps d'interaction avec l'échantillon autrement dit de la distribution temporelle de l'impulsion laser. Le laser KrF utilisé fourni une impulsion laser dont la distribution énergétique temporelle est de forme gaussienne avec une largeur à mi-hauteur (temps d'interaction) de 30 ns. Ce temps d'interaction est suffisamment long pour que les électrons de l'échantillon absorbent l'énergie du laser et la transmettent au réseau. On est ainsi confronté dans notre cas à l'étude d'un phénomène de conduction de la chaleur dans l'échantillon.

D'autre part, le faisceau laser n'ayant pas une distribution énergétique spatialement homogène, la zone d'analyse n'est pas chauffée de manière uniforme ce qui entraine une inhomogénéité de la température de surface et donc peut induire des erreurs lors de l'étude des propriétés thermiques de l'échantillon. Cette inhomogénéité est également problématique pour l'étude d'autres phénomènes comme la cinétique de fusion ou d'ablation de l'échantillon. Pour remédier à cet inconvénient, un homogénéiseur de faisceau a été positionné entre le laser et l'échantillon. Cet homogénéiseur, dont une illustration est proposée dans la figure 3.1 est constitué de deux matrices de microlentilles cylindriques associées à une lentille de Fourier. La première matrice de microlentilles divise le faisceau laser incident en une multitudes de faisceaux qui sont focalisés ensuite par la seconde matrice de microlentilles et par la lentille de Fourier. Le dispositif est réglé afin que toutes les images issues de la première matrice de microlentilles se superposent dans le plan focal de la lentille de Fourier pour former un faisceau dont la distribution spatiale est beaucoup plus homogène. Le profil spatial transverse de l'intensité du faisceau laser est alors appelée *"top hat"* ou *"flat top"* (figure 3.2).

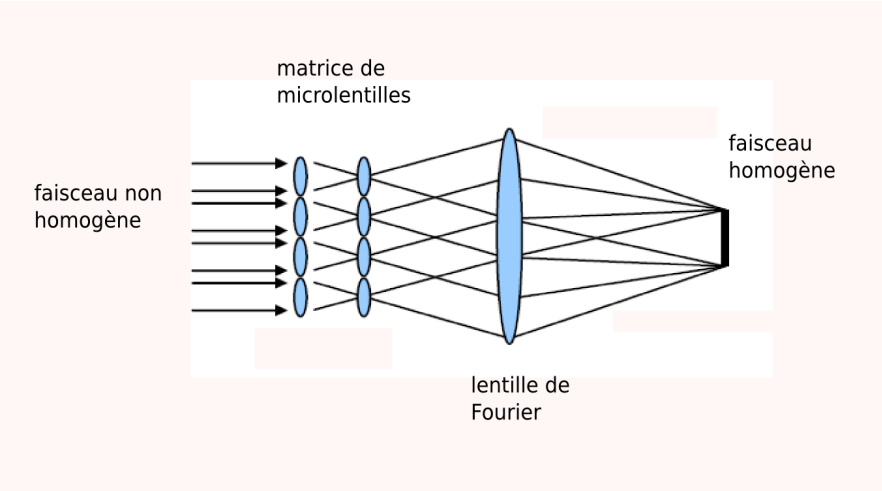


FIG. 3.1: Configuration optique de l'homogénéiseur

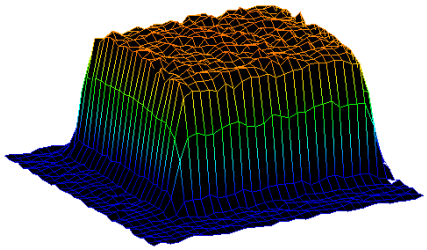


FIG. 3.2: Distribution spatiale de l'énergie laser après homogénéisation

Un atténuateur optique réglable est placé juste après l'homogénéiseur. Il est composé de quatre lames de verre partiellement réfléchissantes à 248 nm regroupées deux à deux en deux blocs articulés (figure 3.3). Les deux lames de chaque bloc sont décalées entre elles de 1° (la lame décalée est volontairement placée à l'entrée de l'atténuateur pour éviter toute réflexion du faisceau en direction du laser). Le second bloc est orienté de manière à compenser le décalage du faisceau laser lorsqu'il émerge du premier bloc.

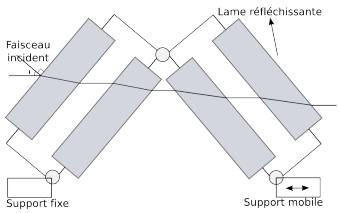


FIG. 3.3: Schéma de l'atténuateur

Le réglage de l'atténuation du faisceau incident est réalisé en modifiant l'angle entre les deux blocs ce qui fait varier l'angle d'incidence du faisceau laser sur les plaques de verre. Ce changement d'angle modifie les coefficients de Fresnell de chaque interface air/verre. Ainsi le coefficient de transmission total de l'atténuateur (T) est donné par l'expression (cas d'une onde incidente transverse électrique (TE)) :

$$T = \left(1 - \left(\frac{\cos(\theta_1) - n_2 \cos\left(\frac{1}{n_2}\arcsin(\theta_1)\right)}{\cos(\theta_1) + n_2 \cos\left(\frac{1}{n_2}\arcsin(\theta_1)\right)}\right)^2\right)^8 \tag{3.1}$$

où n_2 est l'indice de réfraction d'une lame de verre et θ_1 est l'angle d'incidence du faisceau laser sur l'atténuateur. Cette relation est illustrée dans la figure 3.4. Pour une incidence normale, ce dispositif atténue de presque 30% l'intensité du faisceau laser incident alors que pour un angle d'incidence de 65°, le faisceau est atténué de 90%.

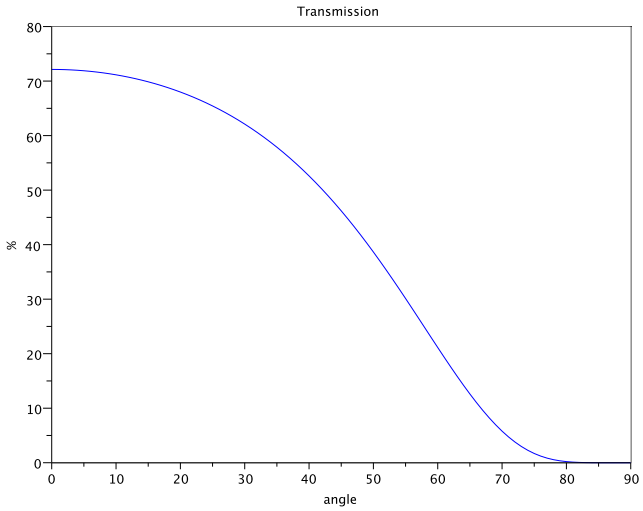


FIG. 3.4: Transmission du faisceau laser UV à travers l'atténuateur en fonction de l'angle d'incidence

Pour finir, le faisceau lumineux est mis en forme en traversant un diaphragme carré ($10 \times 10\,mm^2$) avant d'être focalisé sur la surface de l'échantillon par une lentille convergente de 300 mm de focale. Les dimensions de la tache laser arrivant sur l'échantillon ont été mesurées avec un microscope électronique à balayage (MEB) après un tir laser sur un échantillon de silicium. La figure 3.5 montre que la surface traitée par le laser est d'environ $3\,\mathrm{mm}^2$. En outre, un Joule-mètre peut

être placé juste derrière la lentille afin d'évaluer l'énergie du faisceau laser arrivant sur l'échantillon. Le trajet suivi par le faisceau laser depuis la sortie de la cavité jusqu'à l'échantillon est schématisé dans la figure 3.6.

Enfin, l'incidence du faisceau laser pompe n'est pas normale à la surface de l'échantillon. En effet, le faisceau arrive sur l'échantillon avec un angle d'environ 30° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

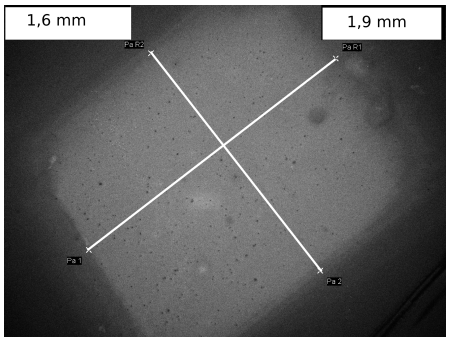


FIG. 3.5: Observation MEB de l'impact laser sur un échantillon de silicium

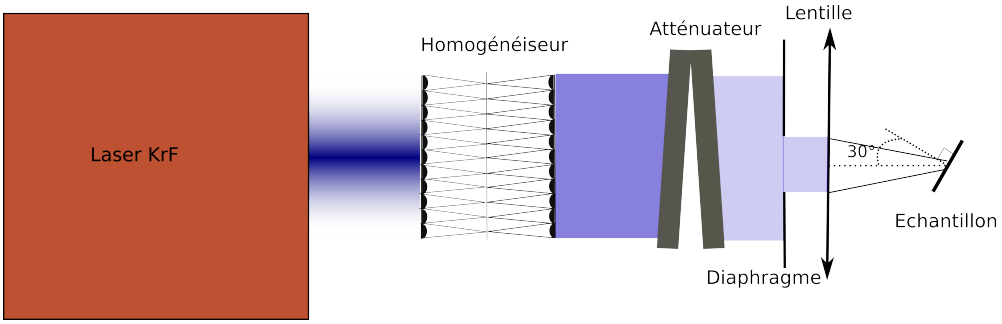


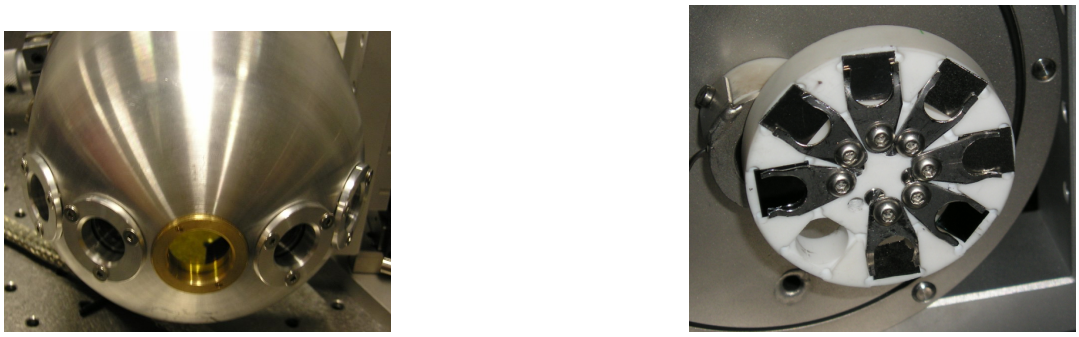
FIG. 3.6: Schéma représentant le trajet du faisceau laser KrF depuis la sortie du laser jusqu'à l'échantillon

3.2 L'enceinte hémisphérique d'intégration

3.2.1 Description du dispositif

La cellule d'analyse se compose d'un porte-échantillon et d'une enceinte d'intégration du flux lumineux en forme de cavité hémisphérique dont le rayon interne est de 50 mm permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (figure 3.7). L'enceinte d'intégration en aluminium est équipée de quatre hublots en quartz de 25 mm de diamètre pour transmettre les rayonnements UV et visible et d'un hublot en ZnSe du même diamètre pour transmettre le rayonnement infrarouge.

Le porte-échantillon est un carrousel qui peut contenir jusqu'à huit échantillons de dimension $10 \times 10\,mm^2$.



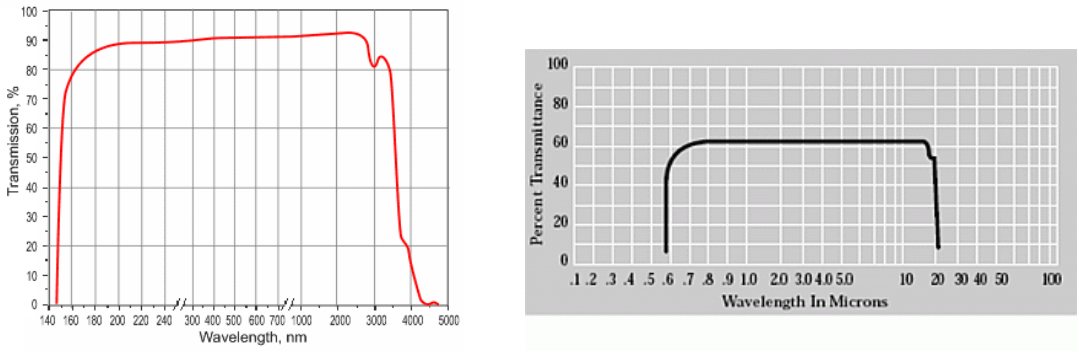
(a) (b)

FIG. 3.7: Cavité hémisphérique (a) dans laquelle est placé l'échantillon à étudier. Le porte-échantillon (b) peut contenir huit échantillons

L'utilisation de l'enceinte hémisphérique d'intégration permet aussi d'amplifier le signal infrarouge émis par l'échantillon. En pratique, tout se passe comme si on avait virtuellement augmenté le coefficient d'émissivité de l'échantillon analysé. En effet, lorsque le centre de l'échantillon coïncide avec le centre géométrique de la demi sphère (enceinte d'intégration), on montre que le coefficient d'amplification du signal peut être défini par l'équation 3.2 :

$$\frac{I_{sphère}}{I_0} = \frac{\varepsilon_{app}}{\varepsilon_s} = \frac{T_Q \cdot T_{ZnSe}}{1 - (1 - \varepsilon_s) \cdot R_c \cdot \left[1 - \left(\frac{r_a}{r_c}\right)^2\right]} \tag{3.2}$$

où $I_{sphère}$ est l'intensité mesurée avec la cavité, I_0 est l'intensité mesurée sans l'enceinte d'intégration, T_Q est le coefficient de transmission du hublot en quartz par lequel le faisceau laser UV est introduit dans l'enceinte d'analyse et T_{ZnSe} est le coefficient de transmission du hublot en ZnSe à travers lequel le faisceau IR est collecté, ε_s est l'émissivité de surface et ε_{app} est l'émissivité apparente, r_c est le rayon de la cavité, r_a le rayon des hublots ($r_a \ll r_c$), R_c est la réflectivité de la face interne de la cavité ($R_c = 0,9$). Comme on peut le remarquer sur la figure 3.8, les coefficients de transmission des hublots sont relativement constants : $T_Q = 0,9$ (dans la gamme 0,18-30 µm) et $T_{ZnSe} = 0,6$ (dans la gamme 0,6-10 µm).



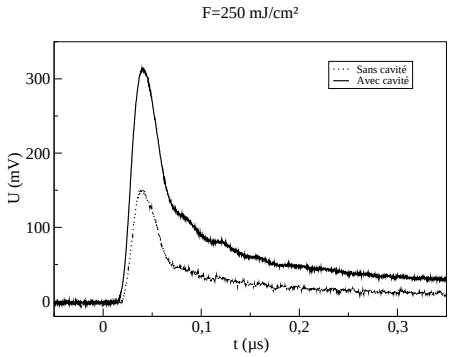
(a) (b)

FIG. 3.8: Coefficients de transmission des hublots en quartz (a) et en ZnSe (b)

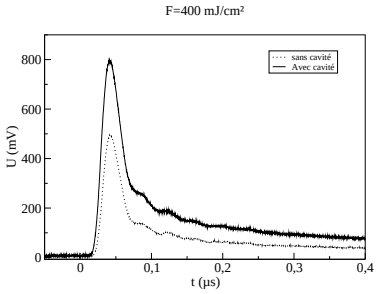
La relation 3.2 montre que l'amplification de l'émissivité de surface est très importante dans le cas des échantillons à faible émissivité de surface (figure 3.10) et devient négligeable pour les matériaux ayant une valeur d'émissivité supérieure à $0,5$.

3.2.2 Autres intérêts de l'enceinte d'intégration

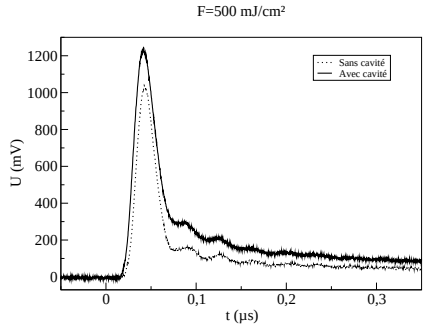
Pour pouvoir vérifier expérimentalement l'effet de l'hémisphère d'intégration sur la quantité de rayonnement collectée par le détecteur IR, nous avons étudié l'effet de la cavité sur le signal recueilli pour un échantillon d'aluminium massif exposé à différentes fluences laser. Ainsi, pour deux tirs de même fluence, nous mesurons le rayonnement thermique issu de l'échantillon avec et sans l'enceinte d'intégration. La figure 3.9 montre l'évolution temporelle de la réponse du détecteur IR à une impulsion laser UV sur un échantillon d'aluminium massif pour différentes fluences. On peut noter que, en fonction des conditions expérimentales, l'utilisation de la sphère, soit elle entraine une amplification du signal soit son attenuation (d^ue à la transmission des hublots).



(a) 250 mJ/cm^2



(b) 400 mJ/cm^2



(c) 500 mJ/cm^2

FIG. 3.9: Effet de la sphère sur le signal IR

A partir de ces courbes, il est possible de calculer expérimentalement le coefficient d'amplification maximale dû à l'enceinte. Ces dernières valeurs nous permettent alors de déterminer l'émissivité de la surface (ε_s) pour les différentes fluences à partir de la relation 3.2.

La figure 3.10 montre l'évolution de l'émissivité de la surface de l'échantillon estimée en fonction de la variation du rapport d'amplification ($\varepsilon_{app}/\varepsilon_s$) mesuré expérimentalement pour différentes fluences laser. D'après nos mesures, on constate que, lorsque la fluence du laser est faible, l'émissivité de la surface correspond à celle de l'aluminium métallique (non oxydé). En revanche, plus la fluence du laser augmente, plus l'émissivité de la surface augmente et tend vers celle de l'alumine. Deux hypothèses peuvent être tirées à partir de ces résultats :

- l'énergie apportée par le faisceau laser favorise l'oxydation de la surface de l'échantillon et l'épaisseur oxydée est plus importante lorsque la fluence augmente. Cette hypothèse est néanmoins discutable car la couche d'oxyde devrait être très fine (quelques nanomètres maximum) (figure 3.10) ;
- la surface de l'échantillon d'aluminium a été dégradée par le faisceau laser et elle est devenue plus rugueuse, ce qui induit une augmentation de son

émissivité. En effet, l'émissivité d'un matériau dont la surface est lisse est plus faible que lorsque sa surface est rugueuse. Les images obtenues par MEB confirment cette interprétation (figure 3.11).

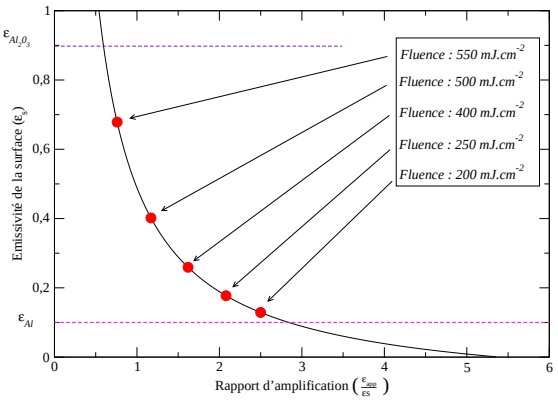
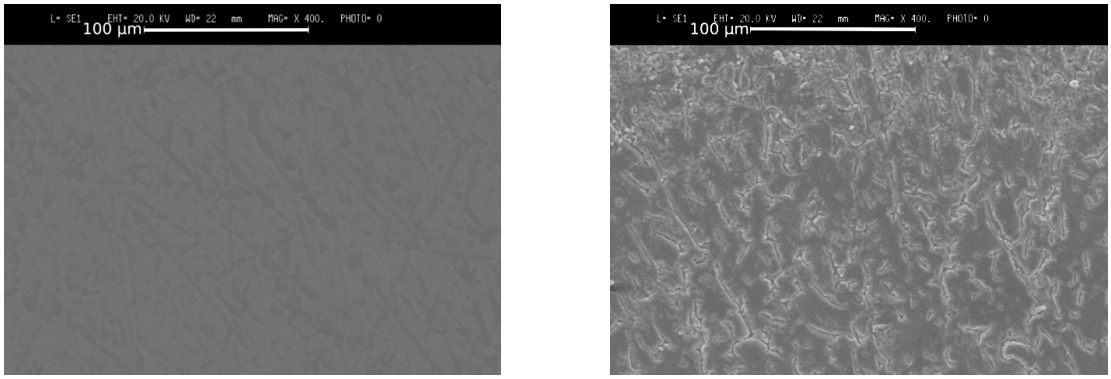


FIG. 3.10: Évolution de l'émissivité de la surface d'un échantillon d'aluminium en fonction de la fluence laser pour l'échantillon d'aluminium



(a) (b)

FIG. 3.11: Images MEB de l'échantillon d'aluminium avant (a) et après irradiation par laser (b)

Outre l'amplification qu'elle réalise, l'enceinte hémisphérique présente un autre avantage pour l'analyse d'un matériau oxydable car elle permet de travailler en atmosphère contrôlée (sous vide ou en utilisant un gaz neutre).

Enfin, si on étalonne la courbe théorique de l'amplification réalisée par la cellule d'intégration avec un matériau dont l'émissivité est parfaitement connue, notre dispositif expérimental peut être utilisé pour mesurer l'émissivité de n'importe quel autre matériau (la valeur étant une moyenne sur la plage de détection du capteur) ou pour valider la conception d'un corps noir.

3.3 Méthode photothermique infrarouge pulsée PIR

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, cette méthode permet de suivre l'évolution de la température de la surface d'un échantillon par pyrométrie. En effet, la température de l'échantillon augmente car il absorbe une partie du faisceau laser KrF. Cette augmentation de température décale le rayonnement thermique de l'échantillon vers des longueurs d'onde plus courtes : la mesure de ce décalage spectral permet de déduire la température de l'échantillon. D'après la loi de Wien, la longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'émittance d'un corps noir est maximum est donnée par l'équation 1.15.

En supposant que la température de l'échantillon ne dépasse pas $1000\,K$ et en l'assimilant à un corps noir, on constate que sa courbe d'émissivité devrait être significative pour des longueurs d'onde supérieures à $3\,\mu m$ c'est-à-dire dans le domaine des infrarouges moyens. C'est pourquoi le rayonnement émis par l'échantillon est détecté avec une photodiode IR de type HgCdTe (KMP11-0.25-J1/100MHz) refroidie à la température de l'azote liquide et ayant une bande spectrale comprise entre 1 et 12 µm. La surface active de ce détecteur est de $6,25 \times 10^{-4}\,cm^2$ et son maximum de sensibilité se situe à $9,46\,\mu m$ (figure3.12).

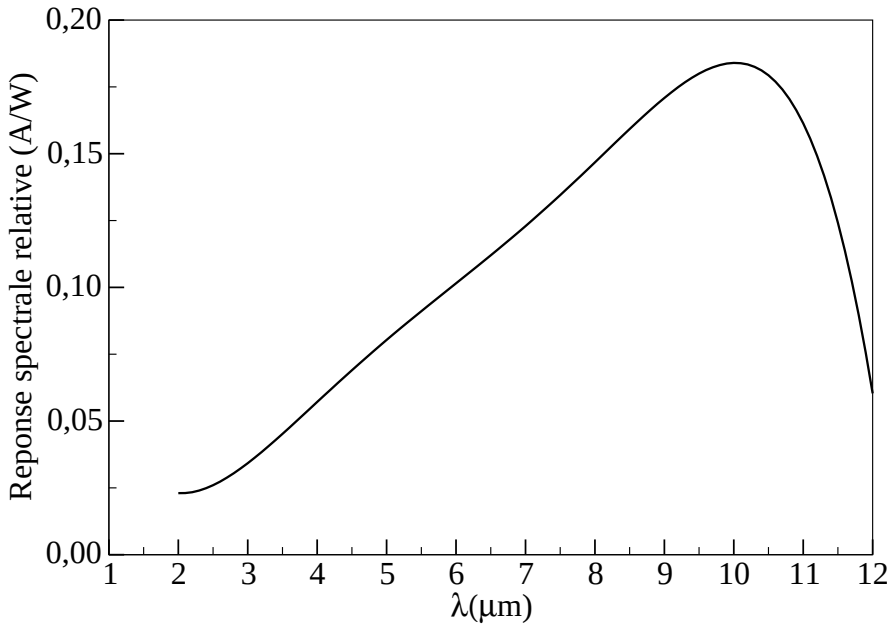


FIG. 3.12: Courbe de réponse spectrale du détecteur IR

Ce détecteur est monté dans un circuit transimpédance dont le coefficient de conversion est de $5,23 \times 10^4$ V/W pour une longueur d'onde de $9,46\,\mu m$.

Autrement dit, si on mesure une tension de 1 V à la sortie de ce circuit électronique, la puissance lumineuse qui arrive à la surface de la photodiode est de 20 μW pour $\lambda = 9,46\,\mu$m. Ce circuit est ensuite branché sur un oscilloscope dont l'impédance d'entrée est réglée sur 50 Ω pour pouvoir suivre les variations rapides du signal IR. La bande passante de ce système de détection est de 100 MHz.

Comme le montre le schéma de la figure 3.13, le rayonnement émis par la surface de l'échantillon traverse le hublot de ZnSe puis est focalisé sur le détecteur par deux miroirs paraboliques ce qui permet de collecter suffisamment de radiations.

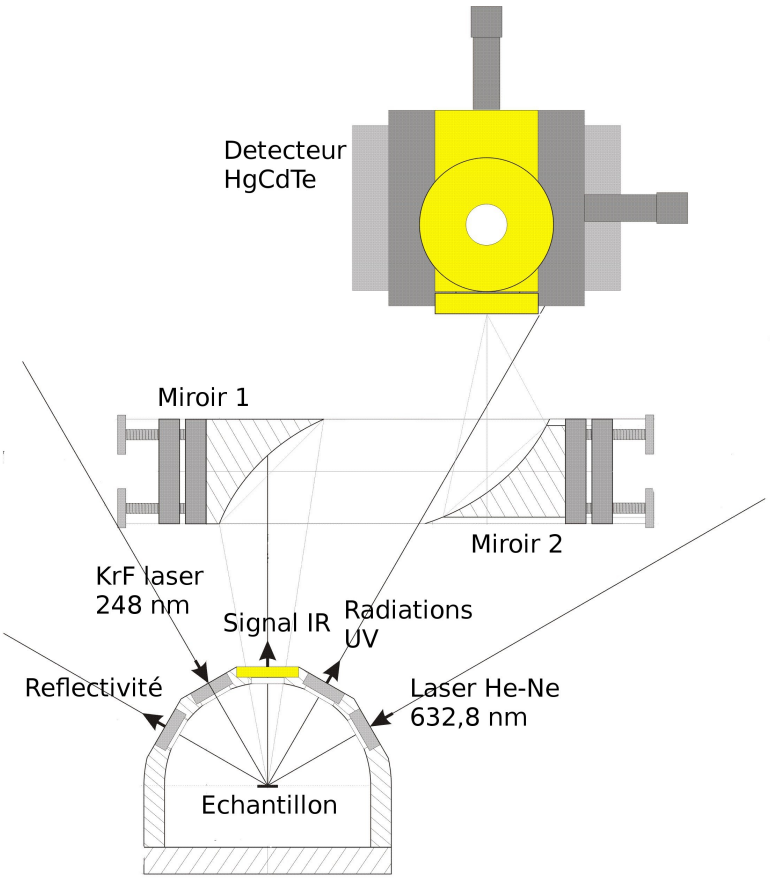


FIG. 3.13: Illustration de la configuration de la méthode PIR

Néanmoins, la sortie du détecteur ne permet pas de connaître directement la valeur de la température de surface car chaque échantillon étudié est caractérisé par une émissivité différente. Un étalonnage a donc été systématiquement réalisé

pour chaque échantillon étudié.

3.3.1 Étalonnage du détecteur IR

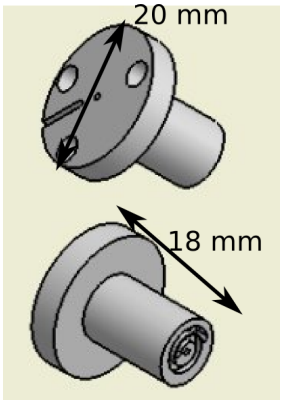
La méthode d'étalonnage consiste à chauffer la face arrière de l'échantillon avec un élément chauffant en contact thermique avec l'échantillon. Afin de s'assurer d'une bonne homogénéité de température sur toute la surface analysée (environ$10 \times 10\,mm^2$), on chauffe l'échantillon pendant une vingtaine de minutes avant de procéder aux relevés des mesures.

L'élément chauffant est constitué d'une résistance électrique en forme de spirale aplatie insérée dans un disque de cuivre. Le cuivre a été choisi pour sa conductivité thermique importante ($400\,W.m^{-1}.K^{-1}$) afin d'assurer une distribution homogène de température sur toute la surface de l'échantillon.

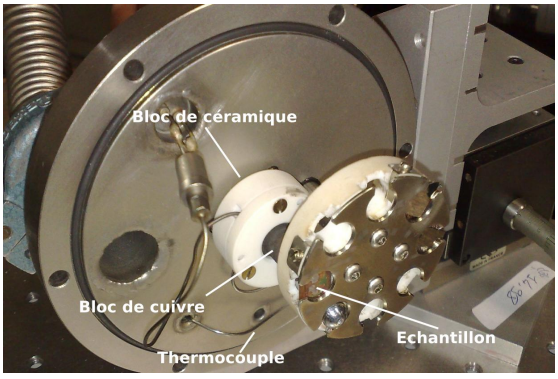
Dans le but de limiter les pertes de chaleur en face arrière, ce dispositif est monté sur une plaque de céramique (alumine) qui garantit un transfert de chaleur par conduction uniquement en direction de l'échantillon à analyser.

Sur cette même face, un thermocouple de type K placé au centre du disque de cuivre permet de mesurer avec une grande précision la température de l'échantillon en temps réel. La température de surface sera assimilée à cette température.

La figure 3.14 montre la conception de l'élément chauffant.



(a) vue schématique de l'élément chauffant



(b) photo de la résistance électrique, du thermocouple et de la position de l'échantillon par rapport à l'élément chauffant

FIG. 3.14: Configuration expérimentale pour l'étalonnage du détecteur IR avec un porte-substrat multicibles

Lorsque l'échantillon est chauffé, il émet des radiations thermiques par sa face avant. Une partie de ce rayonnement est captée par le détecteur IR. Le signal délivré par le détecteur est visualisé sur un oscilloscope. La figure 3.14 montre le

système d'étalonnage avec le porte-échantillon.

Ainsi les variations du signal de sortie du détecteur peuvent être tracées en fonction de la température mesurée par le thermocouple.

3.3.1.1 Étalonnage du détecteur IR pour différents matériaux

La figure 3.15 montre les courbes d'étalonnage pour trois matériaux de référence à l'état massif : le cuivre Cu, le tungstène W et le silicium Si. Ces courbes montrent que, pour une même température, le signal relevé pour du cuivre est inférieur au signal relevé pour le tungstène qui est lui même inférieur au signal relevé avec un échantillon en silicium. A température ambiante, le niveau du signal relevé entre ces matériaux n'est pas très différent mais, en augmentant la température, ce décalage devient de plus en plus important. La différence d'émissivité dans la gamme IR entre ces trois matériaux (respectivement 0,02-0,05-0,07 [14]) justifie les évolutions relatives des courbes obtenues.

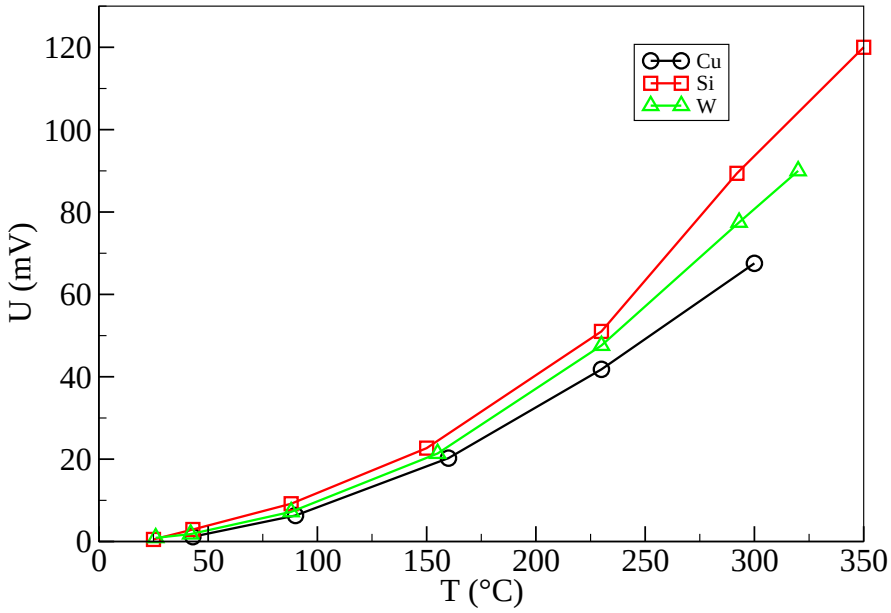


FIG. 3.15: Courbes d'étalonnage pour des échantillons massifs

Ces courbes permettent donc de relier la température de surface de l'échantillon étudié avec le signal de sortie du détecteur IR à travers la quantité de rayonnement IR mesurée par le photodétecteur.

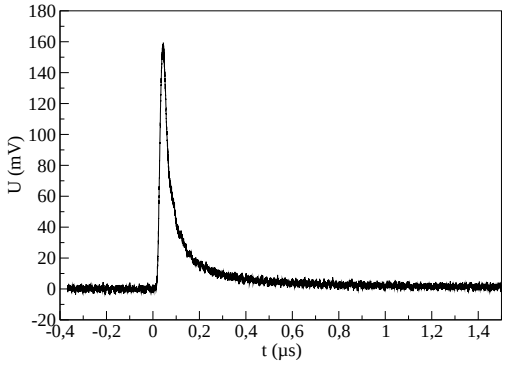
La température maximale atteinte lors de l'étalonnage est fonction du matériau et surtout de la pression dans la cellule d'intégration (pour un échantillon de silicium, elle est d'environ 350°C à la pression atmosphérique, et de 500°C à

3.10^{-3}Pa).

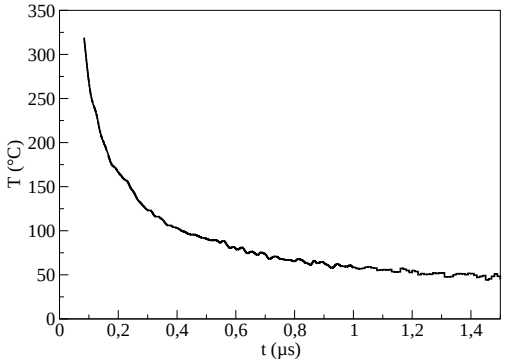
3.3.1.2 Application au cas du tungstène

La procédure pour remonter aux variations de température de surface en fonction du temps, après un tir laser, est la même quel que soit l'échantillon. Prenons comme exemple le cas du tungstène massif. Les variations de la sortie du détecteur en fonction de la température de surface du tungstène sont représentées sur la courbe de la figure 3.15.

Après un tir laser, la réponse de la surface du tungstène à une sollicitation thermique (fluence de $150\,mJ/cm^2$) est représentée sur la figure 3.16a.



(a) Variation temporelle de la tension de sortie du détecteur U(t) pour un échantillon de tungstène exposé à une fluence laser de 150 mJ/cm²



(b) Profil temporel de relaxation de la température de surface T(t) du W après un tir laser à fluence $150\,mJ/cm^2$

FIG. 3.16: Tension de sortie du détecteur (a) convertie après étalonnage en évolution de la température de surface de l'échantillon (b)

A partir du signal IR émis par la surface du tungstène ($U(t)$) et du signal d'étalonnage $T(U)$, on peut établir le profil temporel de relaxation de température ($T(t)$) tel qu'illustré sur la figure 3.16b.

3.3.2 Étalonnage extrapolé pour les températures élevées

Avec la résistance chauffante utilisée pour l'étalonnage, la température de l'échantillon ne peut pas excéder 500°C. Pour des matériaux fortement absorbants, il peut être intéressant d'extrapoler cette courbe d'étalonnage pour des plus hautes températures. Cette opération peut être réalisée théoriquement.

En effet, la tension mesurée en sortie du circuit transimpédance est donnée par :

$$U(T) = -R_{trans} \times \left(I_{sat} \left(e^{q\frac{V_{diode}}{k_B T_{D_{diode}}}} - 1 \right) - \int_{\lambda} g(\lambda) \cdot P(\lambda, T) \cdot d\lambda \right) + V$$

avec :

R_{trans} la résistance du circuit transimpédance

I_{sat} le courant de saturation de la photodiode

$T_{D_{diode}}$ la température de la jonction de la photodiode

V_{diode} la tension de polarisation de la photodiode

q la charge élémentaire d'un électron

$g(\lambda)$ le gain du détecteur sur sa plage spectrale (figure 3.12)

T la température de l'échantillon

$P(\lambda, T)$ la puissance lumineuse reçue par le capteur

La puissance lumineuse ($P(\lambda, T)$) reçue par le capteur est une fraction du rayonnement émis par la surface telle que :

$$P(\lambda, T) = M^0(\lambda, T) \times \varepsilon(\lambda) \times R_1(\lambda) \times R_2(\lambda) \times T_H(\lambda) \times \Omega$$

où :

$M^0(\lambda, T)$ est l'émittance de la source (assimilée à un corps noir) donnée par la loi de Planck

$\varepsilon(\lambda)$ est l'émissivité de la surface de l'échantillon

R_1, R_2, T_H sont les coefficients de réflexion des miroirs et de transmission du hublot

Ω est l'angle solide du rayonnement IR émis par la surface de l'échantillon et collecté par le détecteur

Pour simplifier cette étude, on supposera que le coefficient $A = R_{trans} \times \varepsilon(\lambda) \times R_1(\lambda) \times R_2(\lambda) \times T_H(\lambda) \times \Omega$ est constant sur le domaine spectral du détecteur.

Par conséquent, la tension de sortie du circuit électronique est donnée par :

$$U(T) = A \cdot \int_{\lambda} g(\lambda) \cdot M^0(\lambda, T) \cdot d\lambda + B \tag{3.3}$$

avec $B = V - R \times \left(I_{sat} \left(e^{q\frac{V}{k_B T_D}} - 1 \right) \right) = constante$

L'intégrale $\int_\lambda g(\lambda) \cdot M(\lambda, T) \cdot d\lambda$ peut être évaluée numériquement sur la plage de détection du capteur IR et les coefficients A et B peuvent être déterminés expérimentalement par régression linéaire au sens des moindres carrés. Pour cela, on mesure la tension de sortie du circuit électrique pour différentes températures d'échantillon (jusqu'à 500°C) puis on ajuste l'équation 3.3 par rapport à ces valeurs expérimentales. La figure 3.17 montre le résultat que l'on obtient pour du tungstène. On constate que l'accord entre le modèle et l'expérience est très bon ce qui justifie l'emploi du modèle et les hypothèses utilisées pour décrire la réponse du capteur IR.

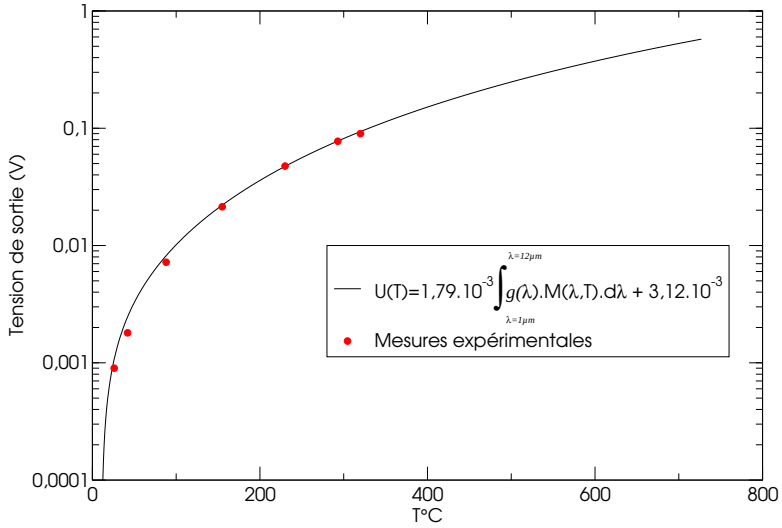
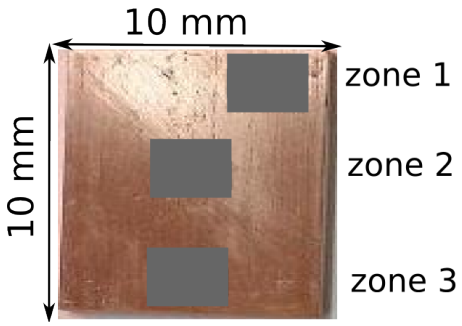


FIG. 3.17: Extrapolation jusqu'à $800°C$ de l'étalonnage dans le cas du tungstène

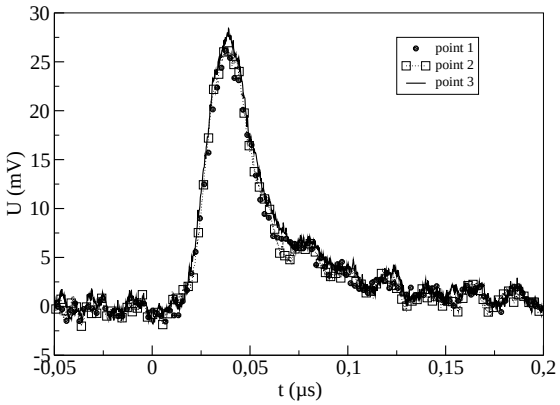
3.3.3 Sensibilité de la méthode PIR au centrage de l'échantillon

Lors de l'étalonnage de la méthode PIR, le signal thermique est émis par toute la surface chauffée de l'échantillon ($10 \times 10\, mm^2$). Cette surface correspond à une surface trente fois plus grande que celle traitée par le laser UV ($1,5 \times 2\, mm^2$). Dans le but de vérifier que les signaux arrivant sur la zone active du détecteur ne dépendent pas du point d'impact du laser sur l'échantillon, des mesures ont été effectuées, en utilisant la cellule hémisphérique d'intégration, pour trois points d'impact laser différents sur un même échantillon (voir la figure 3.18a). La figure 3.18b montre que le signal thermique mesuré par le détecteur est le même quel que soit le point d'impact. Si on considère la surface de l'échantillon comme

étant homogène, l'émission IR qui résulte des différents points d'impact est la même. Par conséquent, on constate que notre configuration expérimentale permet de collecter toujours le même flux lumineux quelle que soit la position du point d'impact. On peut donc en conclure que la répétabilité de notre système d'analyse par pyrométrie IR n'est pas affectée par le centrage du faisceau laser sur l'échantillon analysé.



(a) Photo des points d'impact du laser sur l'échantillon



(b) Signal IR émis des différents points d'impact sur l'échantillon

FIG. 3.18: Test de sensibilité de la méthode PIR à la position de l'impact laser

3.4 Réflectivité résolue en temps RRT

La méthode de réflectométrie résolue en temps (RRT), est basée sur l'analyse de la variation de la réflectivité d'une surface. Dans notre cas, le laser pompe utilisé est le même que le laser utilisé pour l'analyse par PIR (λ = 248 nm, τ=30 ns). L'angle d'incidence de ce laser pompe est de 30° par rapport à la normale. Un ou deux faisceaux laser sonde sont envoyés à l'intérieur du point d'impact du laser pompe sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 60° par rapport à la normale de la surface. La taille de ce faisceau laser est plus petite que celle du laser KrF (environ 0,6 mm de diamètre). Les deux lasers sonde utilisés sont un He-Ne émettant à 633 nm et un argon ionisé émettant à 514 et 488 nm. On utilise deux lasers sonde différents dans le but de sonder des profondeurs différentes dans le matériau (la profondeur de pénétration d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de sa longueur d'onde). Les réflexions (diffuses ou spéculaires) du laser sonde à la surface de l'échantillon sortent de la cavité d'intégration par un hublot en quartz puis sont focalisées par une lentille sur une photodiode rapide

(Hamamatsu G4176-03) reliée à un amplificateur dont le gain est réglable entre $0\,dB$ et $60\,dB$ (DC-100 MHz, Femto). Cet amplificateur est ensuite connecté à un oscilloscope dont l'impédance d'entrée est réglée sur $50\,\Omega$. La bande passante de ce système de détection est de 100 MHz. Afin de ne considérer que la réflexion du laser sonde utilisé à la surface de l'échantillon, on place devant la photodiode un filtre interférentiel passe-bande centré sur la longueur d'onde de laser sonde (voir figure3.19).

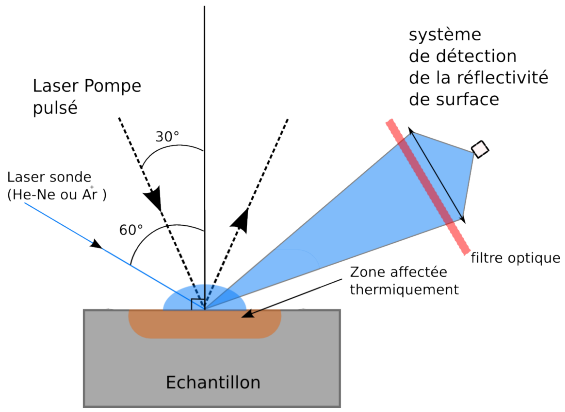


FIG. 3.19: Configuration schématique pour la méthode RRT

Dans le but de déterminer la valeur de la réflectivité de surface d'un échantillon, un étalonnage est nécessaire. Un miroir (supposé idéal) est utilisé comme référence de réflexion totale pour estimer la valeur de tension de sortie pour une réflectivité de surface de 100%. En supposant une variation linéaire de la tension de sortie en fonction de la réflectivité de la surface, nous pouvons alors estimer la valeur de la réflectivité d'un échantillon.

3.5 Utilisation de la réflexion du rayonnement UV à la surface de l'échantillon

Le signal ultraviolet du laser pompe n'est pas totalement absorbé à la surface de l'échantillon. Sa portion réfléchie est détectée par un tube photomultiplicateur rapide Hamamatsu H8496-11 (temps de réponse de 450 ps). Ce détecteur est ensuite relié à un oscilloscope dont l'impédance d'entrée est réglée sur $50\,\Omega$. Il permet ainsi de visualiser l'évolution temporelle de l'impulsion laser KrF ainsi que les variations du signal UV provoquées par les changements de structures en extrême surface (10 à 20 nm de profondeur maximum dans le cas des surfaces

métalliques). On peut donc utiliser ce signal pour valider les résultats fournis par l'analyse RRT. D'un point de vue instrumental, le signal délivré par le tube photomultiplicateur sert également à déclencher l'acquisition de l'oscilloscope pour les méthodes PIR et RRT. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit des signaux mesurés, certains résultats affichés dans ce manuscrit sont le résultat d'un moyennage de plusieurs acquisitions réalisées par l'oscilloscope.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a montré comment nous avons conçu l'architecture de notre système expérimental pour l'analyse des propriétés thermiques de matériaux massifs et de couches minces. Pour ce faire, nous irradions la surface de l'échantillon avec un laser UV KrF impulsionnel (30 ns) puis nous analysons d'une part le rayonnement IR émis depuis la zone de l'échantillon impactée par le faisceau laser (méthode PIR). D'autre part, on illumine la zone irradiée par le faisceau laser pompe UV avec un laser sonde continu pour suivre l'évolution temporelle de la réflexion de ce faisceau (méthode RRT). Afin d'accroître l'intensité du signal IR analysé et de travailler sous atmosphère contrôlée, l'échantillon est placé à l'intérieur d'une enceinte hémisphérique d'intégration. Ce dispositif permet d'analyser des échantillons peu émissifs dans l'IR car elle améliore significativement le rapport signal sur bruit des signaux électriques utilisés lors de nos analyses. La figure 3.20 résume la configuration globale de notre dispositif avec le couplage PIR et RRT.

Les deux méthodes PIR et RRT peuvent êtres utilisées avec un laser pompe dont la durée d'interaction se situe à l'échelle de la picoseconde. Ce cas permet de mener des études sous des conditions différentes que les nôtres notamment pour des couches minces de très faibles épaisseur (dizaines de nanomètres).

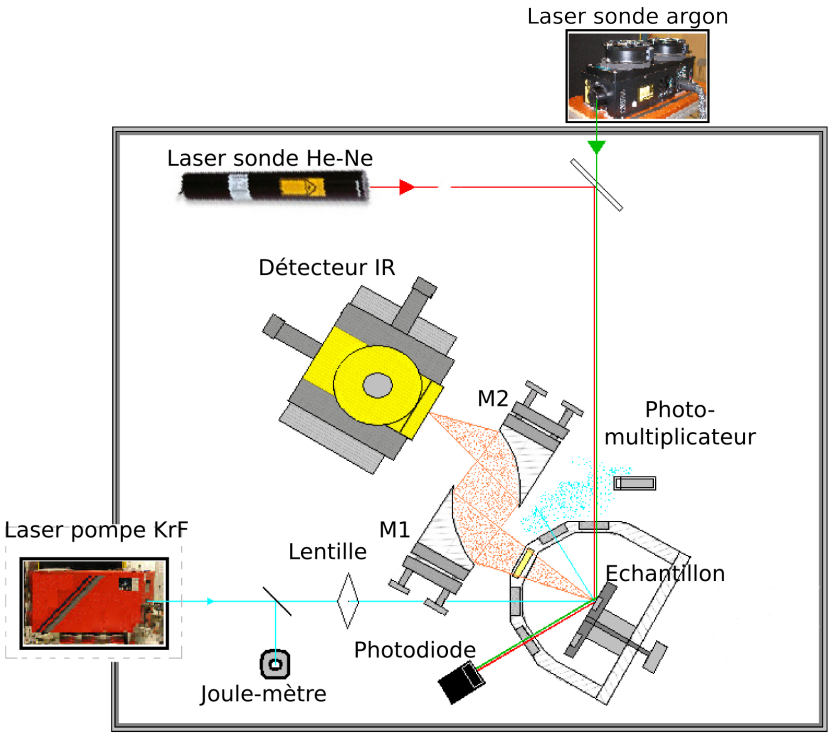


FIG. 3.20: Représentation schématique du système expérimental complet : RRT et PIR

Chapitre 4

Analyse dynamique par pyro/réflectométrie de phénomènes induits par impulsions laser nanoseconde

Après la mise en œuvre du dispositif expérimental présenté dans le chapitre précédent, nous allons nous intéresser aux signaux de pyro/réflectométrie observés en temps réel pendant et après l'interaction laser-matière à l'échelle de la dizaine de la nanoseconde. La synthèse des résultats obtenus sera organisée en fonction de la fluence laser. Ainsi, au cours de ce chapitre nous aborderons :

- la formation temporelle d'ondelettes périodiques à la surface de couches minces avec la méthode RRT ;
- le phénomène de photoluminescence pour des échantillons d'yttrine (Y_2O_3) dopés erbium en utilisant la méthode PIR ;
- la métallisation de surface de certains oxydes avec les deux méthodes de diagnostic RRT et PIR ;
- le suivi des changements d'états (fusion, évaporation) de la surface irradiée ;
- la détection de l'apparition d'un plasma d'air à très forte fluence.

4.1 Dynamique des ondelettes de surface : *ripples*

Les structures périodiques de surface induites par laser sont largement étudiées avec des analyses *post-mortem* telles que la microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie à force atomique AFM. Ces méthodes permettent de déter-

miner l'orientation, l'amplitude et la période spatiale des *ripples* formées. La période spatiale des *ripples* est généralement comprise entre la dizaines de nanomètres et le micromètre en fonction du type d'échantillon étudié ainsi que du laser utilisé [81, 1, 41]. L'orientation des ripples dépend dans certains cas de la polarisation du faisceau incidents, mais cette hypothèse n'est pas toujours valable [40, 41].

La méthode de réflectivité résolue en temps RRT est une nouvelle méthode pour l'étude des *ripples*. En effet, cette technique présente l'avantage d'étudier *in situ* et en temps réel le phénomène d'apparition des *ripples*. On peut alors les détecter et mesurer leur période temporelle d'apparition. Ce paramètre n'a pas encore été étudié avec précision.

Nous nous intéressons ici à la formation des *ripples* dans le cas de couches minces métalliques (cuivre) sur un substrat non adhérent (verre ou silicium).

4.1.1 Présentation des échantillons et réglage du dispositif

L'irradiation par impulsion laser KrF d'un échantillon peut induire des déformations de structure au niveau de la surface de ce dernier. Ces déformations peuvent être mises en évidence par la modification de la réflectivité de la surface.

Nous avons choisi de réaliser des *ripples* sur des couches minces de cuivre déposées par pulvérisation cathodique magnétron soit sur verre soit sur silicium monocristallin (100). L'influence de l'énergie du laser et l'épaisseur de la couche sur le seuil énergétique de la formation et sur la période temporelle d'apparition des *ripples* a été étudiée. Le tableau 4.1 regroupe les différentes gammes expérimentales lors de cette étude.

Type d'échantillon	cuivre/verre et cuivre/silicium
Épaisseur	$50 - 5\,000\,nm$
Fluence	$100 - 400\,mJ.cm^{-2}$

TAB. 4.1: Conditions expérimentales pour l'étude des *ripples*

Dans le but de mesurer les variations de la réflectivité de surface, le faisceau laser sonde (He-Ne) est réglé de façon à sonder la surface irradiée par le laser pompe (KrF). En revanche, pour le suivi temporel de la formation des *ripples*, le laser sonde est légèrement décalé de façon à sonder l'intersection entre la zone irradiée et la zone non-irradiée.

4.1.2 Résultats

4.1.2.1 Dépôts sur verre

Après un seul tir laser (KrF, 248 nm, 30 ns) sur un dépôt de cuivre sur verre d'épaisseur inférieure à 125 nm, les signaux de RRT montrent que la réflectivité chute brusquement puis se stabilise autour d'une valeur très différente de la valeur initiale quelle que soit la valeur de la fluence laser (Figure 4.1). Ce comportement peut s'expliquer par l'arrachement de la couche mince entraînant un grand changement dans la réflectivité de la surface analysée (la réflectivité du cuivre dans le visible est très largement supérieure à celle du verre : respectivement 75% et 10% [82]). La réflexion du faisceau laser He-Ne sur le verre est alors beaucoup plus faible que sur le cuivre ce qui explique pourquoi, après décollement de la couches mince, le signal de RRT devient faible et constant. Ce résultat a été vérifié au MEB comme le montre la figure 4.2. En conclusion, on déduit qu'en dessous de 125 nm d'épaisseur, nous ne formons pas de ripples.

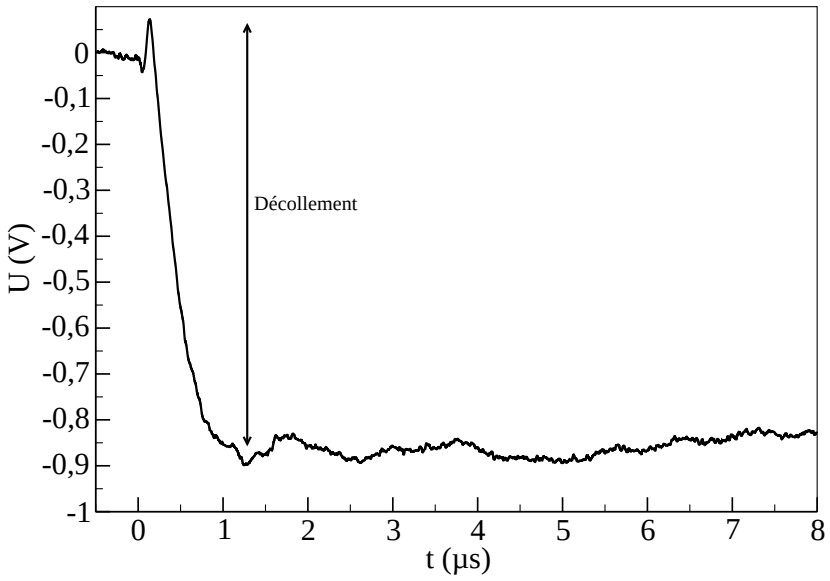


FIG. 4.1: Signal de réflectivité associé au décollement de la couche de cuivre sur un substrat de verre

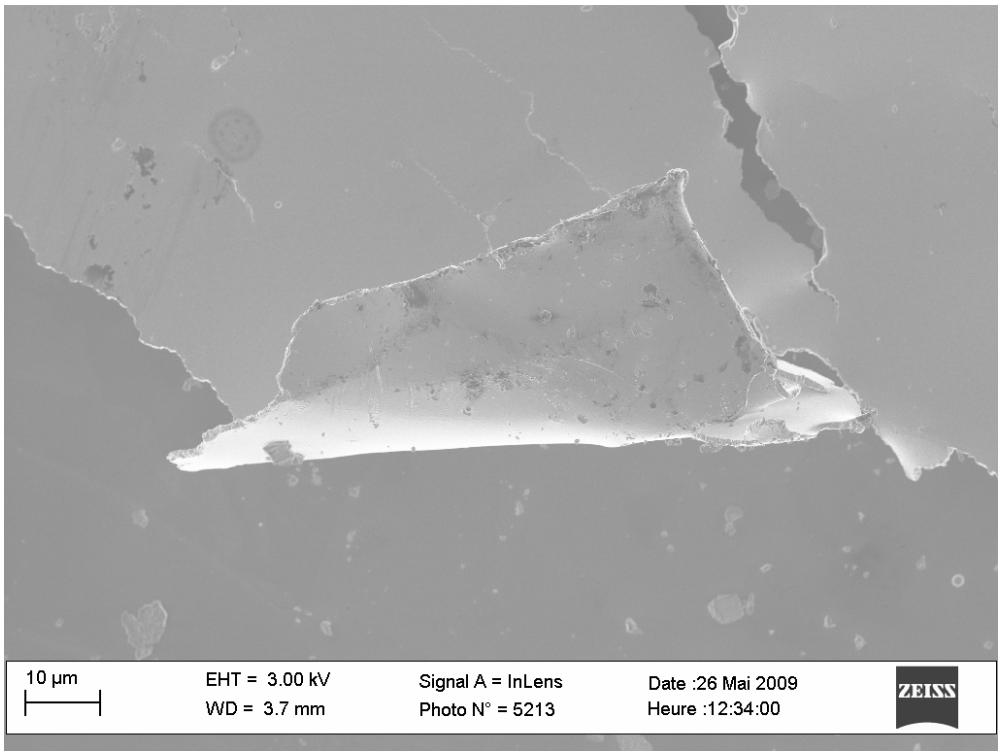


FIG. 4.2: Image MEB d'une couche mince de cuivre décollée du substrat de verre

Pour une épaisseur de $250\,nm$, un seul tir laser de $300\,mJ.cm^{-2}$ de fluence, entraîne une chute de réflectivité de la surface de l'échantillon: on observe le même phénomène de décollement que pour des couches plus fines.

En réduisant la fluence ($250\,mJ.cm^{-2}$), la variation temporelle de réflectivité est différente: dans un premier temps elle présente une chute brutale puis, contrairement au cas précédent, sa valeur augmente pour atteindre un plateau présentant de très faibles variations périodiques. Cette chute de réflectivité n'est pas due au décollement de la couche au niveau de l'interface mais à une modification de sa température de surface qui engendre, comme pour tous les métaux, une diminution de sa réflectivité. Par la suite, les oscillations périodiques de la réflectivité qui apparaissent sur le plateau lors de la deuxième phase sont caractéristiques de la formation des ondulations morphologiques à la surface du cuivre avec de faibles amplitudes : des *ripples* sont alors formées avec une période temporelle caractéristique de 1 µs (figure 4.3, courbe a).

Pour une fluence plus faible (50-150 mJ.cm^2), aucune variation de réflectivité n'est observée: la densité d'énergie apportée par le laser UV n'est pas suffisante pour créer des *ripples* (figure 4.3, courbe c).

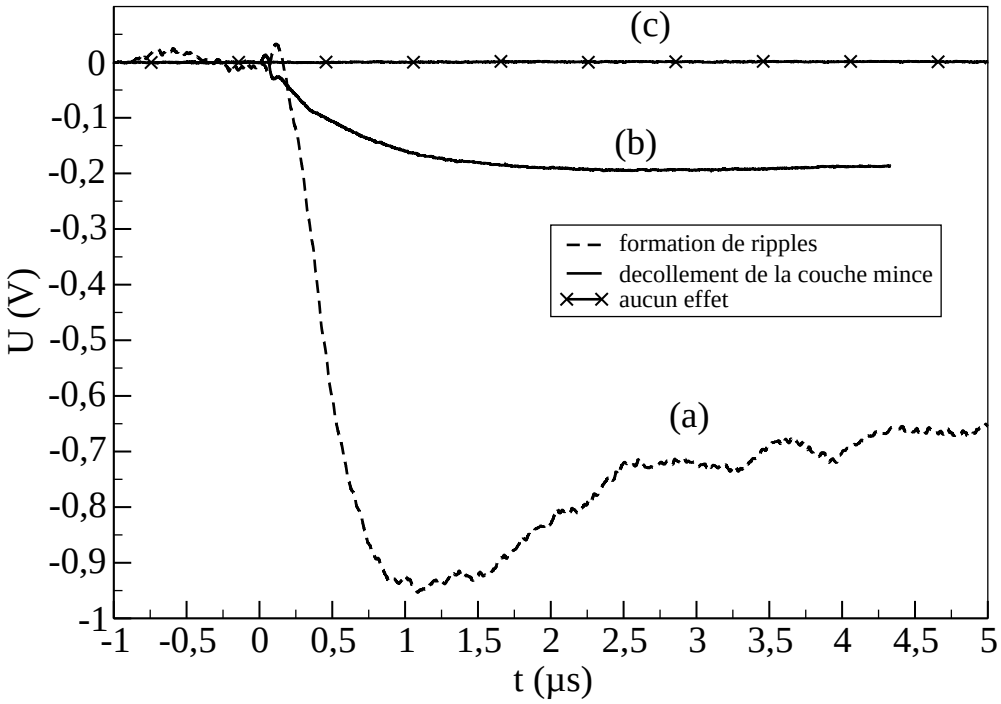
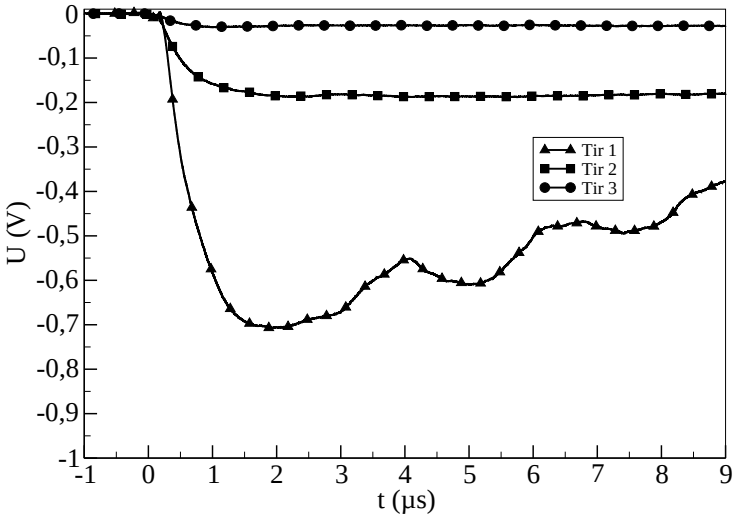


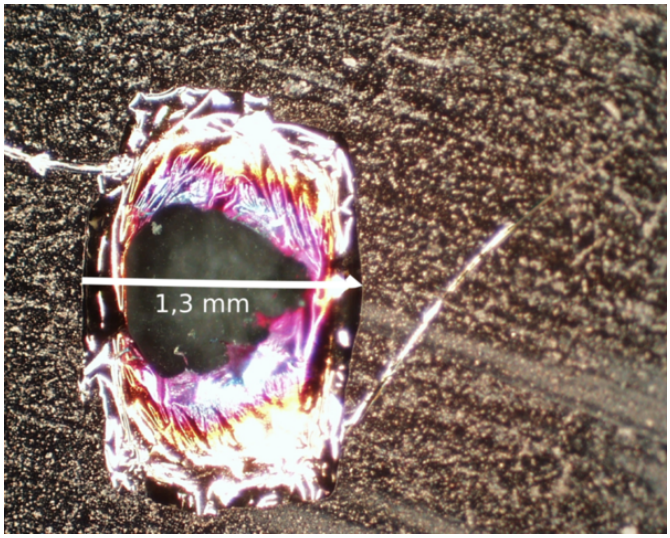
FIG. 4.3: Variations de la réflectivité de surface pour un dépôt de cuivre de 250 nm d'épaisseur sur verre, dans le cas d'apparition des ripples (a), de décollement de la couche de cuivre (b) et dans la cas où la surface n'est pas modifiée (c)

Pour une couche de 900 nm d'épaisseur, le seuil d'apparition des *ripples* est identique au cas précédent (200 $mJ.cm^{-2}$) mais l'amplitude des oscillations temporelles du signal de réflectivité est plus importante. De même, la période augmente notablement pour atteindre environ 3 µs comme le montre la figure 4.4 (pour des faibles épaisseurs, la période temporelle était de 1 µs). On remarque également que l'atténuation de la réflectivité est moins importante pour une couche plus épaisse (-1 V pour une épaisseur de 250 nm et -0.7 V pour une épaisseur de 900 nm) .

Lorsqu'un deuxième tir est effectué au même endroit, on constate que la surface commence à se dégrader et finalement, au bout de trois tirs, la réflectivité ne varie presque plus car le dépôt est complètement arraché du substrat. Ce phénomène est illustré par l'observation optique de l'échantillon après trois tirs (figures 4.4b et 4.4a).



(a)



(b)

FIG. 4.4: Variations de la réflectivité de surface (a) et dégradation de la couche mince (b) pour un dépôt de cuivre de 900 nm d'épaisseur sur verre pour une fluence laser de 200 $mJ.cm^{-2}$

Pour une épaisseur encore plus importante (5 µm), le seuil de formation des *ripples* est légèrement plus important que dans les deux cas précédents (250 $mJ.cm^{-2}$ au lieu de 200 $mJ.cm^2$) et les *ripples* présentent une période temporelle caractéristique d'environ 5 µs (figure 4.5). Pour cette épaisseur, la diminution de la réflectivité est moins importante que celle d'une couche mince de cuivre de 900 nm d'épaisseur.

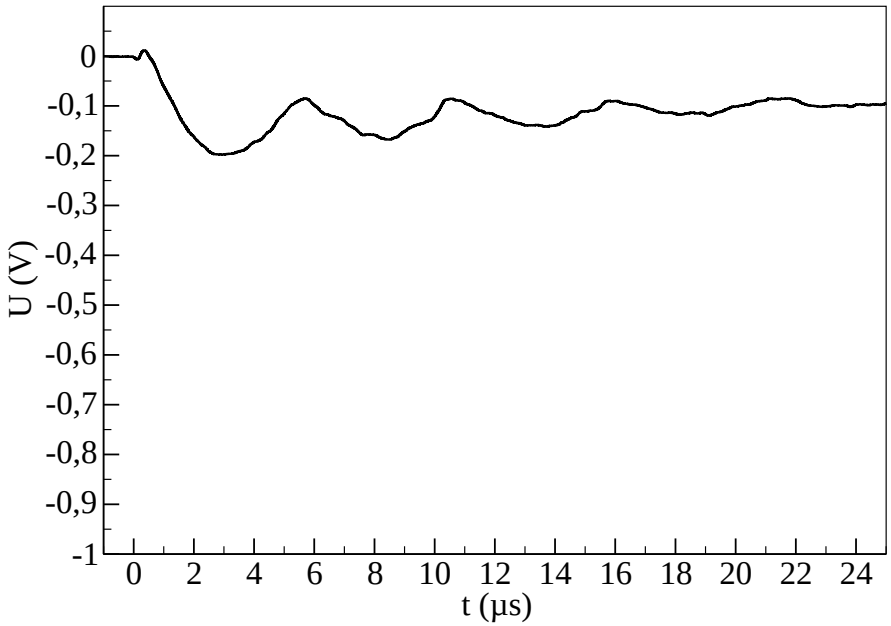


FIG. 4.5: Variations temporelles de la réflectivité de surface pour un dépôt de cuivre de 5 µm d'épaisseur sur verre irradié avec une fluence laser de $250\,mJ.cm^{-2}$

En conclusion, nous avons constaté que la formation de *ripples* se produit dans le cas d'une couche suffisamment épaisse (>250 nm) et que la période temporelle des oscillations de la réflectivité augmente avec l'épaisseur de la couche mince. De plus, l'intensité moyenne du signal de réflectivité diminue moins lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente. Ce phénomène peut être attribué à la stabilité de la couche mince.

Toutefois, les mesures que nous avons obtenues suggèrent que cette période temporelle ne devrait pas augmenter davantage pour des couches plus épaisses. Cette saturation correspond à l'épaisseur au-delà de laquelle il n'y a pas de différence entre la couche "mince" et le matériau massif. Le tableau 4.2 résume les différentes conditions et les seuils de formation des *ripples* que nous avons déterminés pour un dépôt de cuivre sur verre.

Épaisseur de cuivre (nm)	Période (μs)	seuil de fluence $(mJ.cm^{-2})$
50	-	-
125	-	-
250	1	200
900	3	200
5000	5	250

TAB. 4.2: Conditions de formation des *ripples* (cuivre/verre)

Afin d'éviter le décollement de la couche de cuivre, nous avons utilisé une sous-couche d'accroche en acier inoxydable 316L (inox) (réalisée par dépôt magnétron PVD). Cette modification n'a pas changé significativement les résultats puisque le seuil d'apparition des *ripples* et les périodes d'oscillation sont restés identiques. Néanmoins, cette expérience a permis de confirmer que dans le cas de formation de *ripples*, les oscillations temporelles du signal de réflectométrie ne sont pas dues au décollement de la couche de cuivre et qu'elles indiquent bien une oscillation de la surface irradiée par le laser. Ces oscillations peuvent être attribuées aux ondelettes de surface créées lors de la fusion à la surface de la couche de cuivre.

4.1.2.2 Dépôt de cuivre sur du silicium

Une autre solution pour observer des *ripples* dans une gamme de fluence plus étendue consiste à limiter l'échauffement de la couche mince de cuivre. Le silicium étant un meilleur conducteur thermique que le verre ($\lambda_{Si} = 145\,W.m^{-1}.K^{-1}$ et $\lambda_{verre} \backsimeq 1\,W.m^{-1}.K^{-1}$), l'onde thermique peut se propager en profondeur dans le substrat et, par conséquent, les contraintes thermiques subies par la couche sont plus faibles. Des dépôts de cuivre sur silicium ont donc été réalisés dans les mêmes conditions que sur verre (par la méthode PVD).

Pour une épaisseur inférieure à $250\,nm$ et pour une gamme de fluence comprise entre $50\,mJ.cm^2$ et $400\,mJ.cm^{-2}$, la réflectivité ne présente qu'un très faible pic négatif d'une centaine de nanosecondes avant d'atteindre un plateau (figure 4.6). Ce comportement est caractéristique d'un phénomène d'échauffement superficiel de la couche de cuivre et du silicium, phénomène non observé dans le cas du cuivre sur verre. L'explication de ce phénomène vient de la profondeur de pénétration de l'onde thermique qui est plus grande que l'épaisseur de la couche de cuivre. Un second tir au même endroit ne provoque pas de détérioration sensible de la couche.

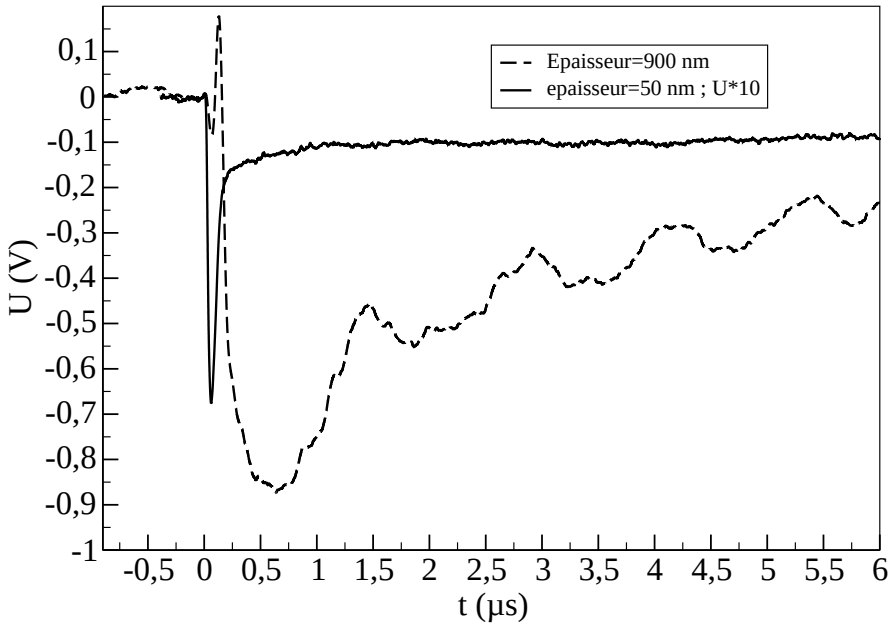


FIG. 4.6: Variations temporelles de la réflectivité de surface pour un dépôt de cuivre de 50 nm et 900 nm sur silicium pour une fluence laser de 400 $mJ.cm^{-2}$

Pour des épaisseurs plus importantes, 900 $mJ.cm^{-2}$, le signal de RRT montre la formation de *ripples* avec une période temporelle d'environ 1 µs (figure 4.6) pour une gamme de fluence comprise entre 250 et 400 $mJ.cm^{-2}$. Dans ce cas, comme dans le cas d'un substrat de verre, un second tir provoque le décollement de la couche.

Le tableau 4.3 récapitule la réponse du signal de réflectivité pour les différents échantillons de couches minces de cuivre sur silicium.

Épaisseur (nm)	Signal de RRT
50	signal thermique
125	signal thermique
250	signal thermique
900	formation de *ripples* de 1 µs de période, seuil énergétique : 400 $mJ.cm^2$

TAB. 4.3: Réponse du signal de réflectivité pour les différents échantillons de couches minces de cuivre sur silicium

4.1.3 Conclusion

Nous avons montré la capacité de la méthode RRT pour l'étude des ondelettes de surface créées par l'interaction d'un laser UV avec une couche mince de cuivre. Ainsi, nous avons constaté en premier lieu que ces *ripples* sont créées dès le premier

tir laser.

D'après les résultats obtenus, le seuil énergétique de formation des *ripples* ne varie pas significativement en fonction de l'épaisseur de la couche ($50 - 5000\,nm$) tant que le substrat reste le même.

D'autre part, contrairement au seuil énergétique, la période temporelle d'oscillation des *ripples* augmente avec l'épaisseur de la couche mince.

L'utilisation d'une couche d'accroche en acier inoxydable n'a pas apporté de modification notable dans la création des *ripples* mais elle a permis de s'assurer que les oscillations observées sur le signal de RRT n'étaient pas dues au décollement de la couche mince. En revanche, le substrat utilisé influence largement le seuil de formation des *ripple*s.

Lorsqu'un tir laser engendre des *ripples*, un deuxième tir provoque systématiquement la décohésion de l'interface couche/substrat quelles que soient les conditions expérimentales. Ce phénomène est clairement mis en évidence par le signal de réflectométrie.

Le phénomène de formation de *ripples* à la surface de certaines couches minces provoque un signal parasite dont il faut tenir compte lors de la mesure de réflectométrie. Au niveau fondamental, cette étude a permis de suivre en dynamique la formation des ripples et déduire ainsi les conditions et les seuils énergétiques de leur apparition. Une thèse sera menée au GREMI (2010-2013) dans le but d'approfondir l'étude de ce phénomène.

Les applications liées aux ripples se situent dans le domaine de la nanotechnologie et surtout au niveau de la nanostructuration de surface. Dans certaines technologies de découpe, le matériau traité peut subir des déformations de surface similaires aux *ripples*. Avec cette étude, nous avons montré que la méthode RRT permet la détection des imperfections de surface ce qui pourrait intéresser les pindustriels ou les chercheurs souhaitant les détecter et/ou les éviter.

4.2 Phénomène de photoluminescence

4.2.1 Photoluminescence de Y_2O_3 :Er

Un échantillon d'oxyde d'yttrium dopé erbium (3%) a été réalisé par frittage à 1550°C pendant 100 h de façon à limiter la ségrégation de l'erbium à sa surface. Un échantillon non dopé servira de référence pour cette étude. Ces échantillons nous ont été fournis par Jacques Perrière (Université de Paris VI). Les mesures

réalisées sur ces échantillons sont effectuées à pression réduite ($3 \cdot 10^{-4}\, Pa$).

Le dopage à l'erbium d'un oxyde comme Y_2O_3 conduit, sous excitation dans l'UV, à l'apparition d'un phénomène de photoluminescence à une longueur d'onde centrée sur $1535\, nm$ (s'étalant sur une plage comprise entre 1400 et $1600\, nm$) et issue de la transition entre le premier état excité ($^4I_{13/2}$) et le niveau fondamental ($^4I_{15/2}$) de l'ion Er^{3+}. Cette émission peut donc être détectée par notre détecteur IR (gamme $1 - 12\, \mu m$) lors de la mesure du rayonnement thermique de la surface. Cependant, la durée de relaxation de cette photoluminescence est beaucoup plus longue (microseconde) que celle de la relaxation du rayonnement thermique pure (quelques centaines de nanosecondes). Par conséquent, le signal recueilli par le détecteur IR évolue sur une durée beaucoup plus grande en présence de la photoluminescence. C'est ainsi que l'on suspecte l'apparition de ce phénomène.

La figure 4.7 montre le signal infrarouge détecté sous une pression de $3{\cdot}10^{-4}\, Pa$ pour un échantillon de Y_2O_3 :Er à 3% (en mol) comparé à celui émis par un échantillon de Y_2O_3 non dopé pour une fluence laser de $400\, mJ.cm^{-2}$.

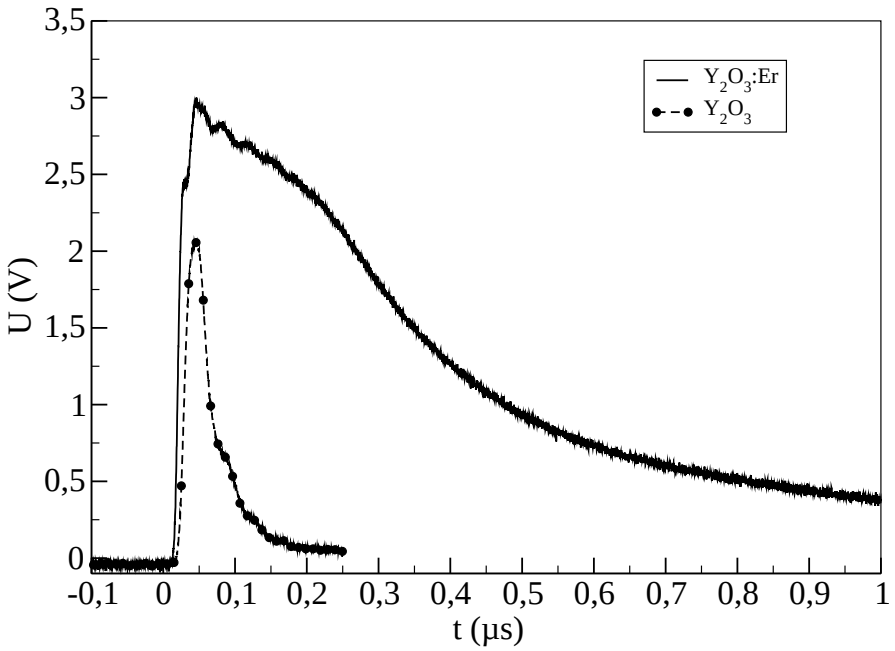


FIG. 4.7: Signaux IR émis de deux échantillons : Y_2O_3 et Y_2O_3 :Er pour une fluence laser KrF de $400\, mJ.cm^2$

Le signal thermique émis par l'échantillon non dopé possède l'allure caractéristique d'une relaxation thermique après un tir laser UV avec une durée de relaxation d'environ $120\, ns$. En revanche, le signal émis par l'échantillon dopé à l'erbium présente une intensité de signal IR beaucoup plus élevée (+50%) et une

durée de relaxation d'environ $1\,\mu s$.

Ce signal confirme bien que l'Er^{3+} peut être excité par notre laser UV et que le phénomène de photoluminescence induit peut être détecté dans le spectre IR par notre photodiode (HgCdTe). Pour limiter l'influence de ce phénomène lors de l'analyse de PIR, il faudrait utiliser un filtre optique (comme un filtre en germanium passe-bande 2-20µm) permettant de bloquer le signal IR de photoluminescence émis en dessous de $2\,\mu m$.

4.2.2 Signal émis de ZnO :Er et ZnO

Afin de compléter l'étude, nous avons choisi de tester la photoluminescence de l'ion Er^{3+} dans un autre oxyde : le ZnO dopé à 0,4%. Ces échantillons sont préparés de la même façon que les échantillons de Y_2O_3 :Er et les mesures sont réalisées à la pression atmosphérique.

Pour une fluence de $400\,mJ.cm^{-2}$, les signaux IR émis par les deux échantillons, dopé et non dopé, présentent le même temps de relaxation (Figure 4.8) alors qu'une différence nette comme celle observée avec l'oxyde d'yttrium était attendue (Chapitre 4.2.1). L'intensité du signal est même plus importante dans le cas du ZnO non dopé. Ainsi, même si le pourcentage de dopage en Er est très faible dans la matrice de ZnO, il influence le transfert d'énergie thermique dans l'échantillon.

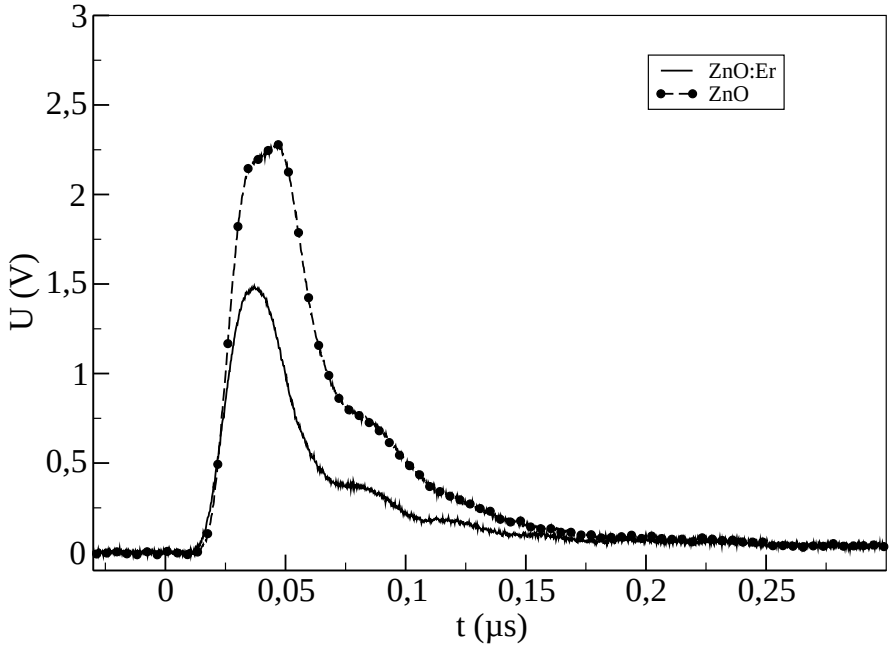


FIG. 4.8: Comparaison des signaux IR émis des échantillons de ZnO et ZnO :Er

Compte tenu du temps de relaxation très court (inférieur à $150\,ns$) du rayonnement IR détecté, nous sommes amenés à conclure qu'aucune photoluminescence (à 1535 nm) n'est apparue lors de nos expérimentations.

Mesurées par RRT, les variations du signal de réflectivité de la surface pour ces mêmes expériences sont représentées sur la Figure 4.9.

Le signal de réflectivité de ZnO dopé ou non présente un maximum après environ $30\,ns$ (équivalente à la durée de l'impulsion) qui traduit une augmentation de la température de la surface car ZnO [83] étant semiconducteur, la température et la réflectivité sont corrélées [84]. Par la suite, le signal de réflectivité subit une décroissance qui conduit, après $150\,ns$, à une valeur de réflectivité inférieure à celle initiale.

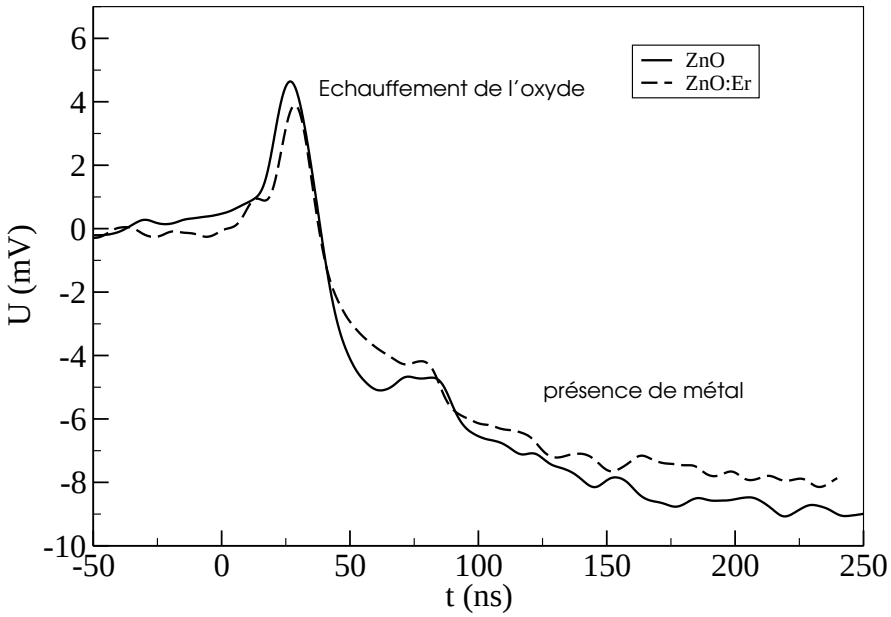


FIG. 4.9: Signal de réflectivité émis d'un échantillon de ZnO et ZnO :Er

Ces comportements, tant en IR (1-12 µm) qu'en visible (signal de RRT, 633 nm), peuvent s'expliquer par le fait que lorsque le faisceau laser UV chauffe le substrat, il se crée un gradient de température important ($1\,°C.nm^{-1}$ ou plus) dans le matériau. Comme la température de fusion du zinc ($419\,°C$) est largement inférieure à celle de son oxyde ($1970\,°C$), une phase liquide de zinc métallique peut migrer vers la surface (au niveau du point chaud) et donc créer un film mince de zinc métallique à la surface de l'oxyde. Les photons IR issus de la photoluminescence des ions Er^{3+} provenant des couches d'oxydes plus profondes de l'échantillon sont alors bloqués par cette couche métallique et aucun signal de photoluminescence n'est détecté.

Lors de l'observation optique de l'impact (figure 4.10), les zones traitées par le laser présentent localement un éclat métallique qui traduit la présence d'une phase métallique. Rodriguez *et al.* [85] ont monté que le zinc présentait une faible mouillabilité envers l'alumine. Par similitude entre les oxydes, le zinc présente aussi une faible mouillabilité avec le ZnO. Ce même phénomène a été observé pour un échantillon d'AlN [86]. Lors de la resolidification, il se forme alors des microbilles à la surface du matériau. La réflexion du laser He-Ne ne se fait plus sur une surface lisse mais sur une surface présentant une certaine rugosité : le signal reçu par la photodiode diminue alors en présence de cette phase métallique (ou bien de ces gouttelettes) et devient par conséquent inférieur au signal réfléchit par le ZnO non traité.

FIG. 4.10: image avec un microscope optique de l'échantillon de ZnO métallisé

Les deux méthodes : PIR et RRT ont permis de détecter la présence des deux phénomènes : la photoluminescence et la métallisation de surface induites par laser. Ces deux phénomènes peuvent intervenir lors des mesures des propriétés thermiques avec ces deux méthodes et perturber ainsi les signaux recueillis.

4.3 Dynamique des changements de phase

Nous montrons dans cette partie, la faisabilité du contrôle de la cinétiques de fusion, d'évaporation et d'ablation avec deux échantillons (silicium et titane) en utilisant la méthode RRT.

4.3.1 Cas de la fusion du silicium

La cinétique de fusion du silicium a déjà été étudiée avec la méthode PIR [87]. Dans ce paragraphe, nous emploierons la méthode RRT pour étudier la cinétique

de fusion superficielle du silicium. Cette méthode a été largement utilisée pour l'étude de la cinétique de fusion [88, 89, 90].

La réflectivité du silicium monocristallin à température ambiante (300 K) est d'environ 35% tandis que le silicium fondu présente une réflectivité similaire à celle d'un métal (73% dans le visible) [91]. On doit donc s'attendre à une variation significative du signal de RRT lors du changement d'état du silicium.

Nous avons choisi de travailler avec les deux lasers sonde (He-Ne ($633\,nm$) et argon ionisé ($488\,nm$)) pour sonder des profondeurs différentes. D'après le tableau 4.4 cela est vrai pour le silicium solide uniquement.

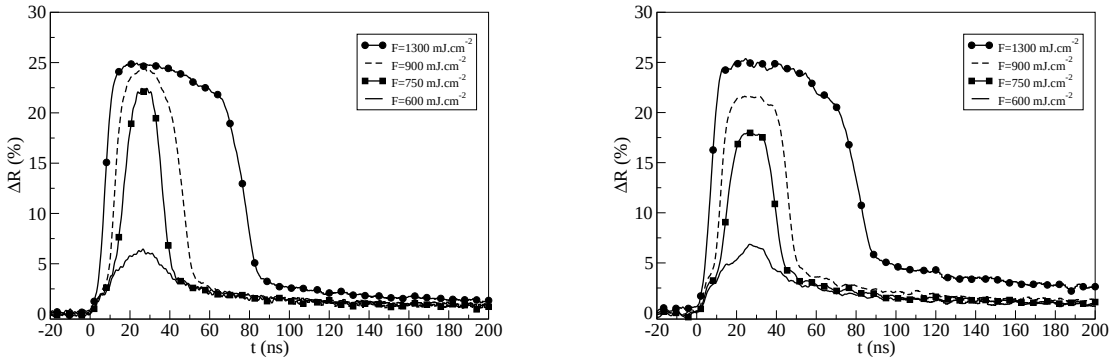
	silicium à l'état solide	silicium à l'état liquide
He-Ne	$2\,\mu m$	$8\,nm$
Argon	$600\,nm$	$8\,nm$

TAB. 4.4: Valeurs de l'épaisseur de peau des deux lasers sonde pour du silicium solide et liquide

La profondeur de propagation dans le silicium d'une onde thermique l_p issue du laser KrF de durée d'impulsion $\tau = 30\,ns$ peut être estimée à $l_p = \sqrt{d \cdot \tau} \backsimeq 1,5\,\mu m$ pour le silicim solide et à 1 µm pour le silicium liquide (avec $d = 0,82\,cm^2 \cdot s^{-1}$pour le silicium solide et $d = 0.29\,cm^2.s^{-1}$pour le silicium liquide [4]). On en conclut que la zone affectée thermiquement est comparable à la zone sondée (épaisseur de peau) pour du silicium solide mais pas pour du silicium liquide pour qui la zone sondée par le laser est extrêmement localisée en surface.

Un échantillon de silicium monocristallin (100) a été irradié par le laser pompe UV sous une large gamme de fluence laser ($600 - 1300\,mJ.cm^{-2}$).

Les variations de réflectivité des faisceaux des deux lasers sondes (He-Ne et argon) induites par l'irradiation de la surface par le laser KrF sont présentées sur les figures 4.11.



(a) laser sonde He-Ne (b) laser sonde argon

FIG. 4.11: Variations de la réflectivité de surface du silicium soumis à différentes fluences laser

Quel que soit le laser sonde utilisé, on observe que :

- pour un tir laser de fluence $600\,mJ.cm^{-2}$, une augmentation de la réflectivité de surface du silicium apparaît ce qui traduit une élévation de sa température ;
- Pour une fluence de $700\,mJ.cm^2$, la phase liquide commence à apparaître ;
- On observe une différence de variation de réflectivité entre les deux lasers sonde pour une fluence de $900\,mJ.cm^{-2}$ (d'environ 3%) : on peut noter que pour le laser argon, le signal atteint un plateau ce qui n'est pas détecté avec le laser He-Ne. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par le fait que les profondeurs sondées par les lasers sont différentes. En effet, si l'épaisseur du bain fondu est inférieure à la profondeur de pénétration des deux laser dans le silicium liquide (où ils subissent la même atténuation), le signal mesuré possède une contribution du silicium solide se trouvant sous le bain fondu. Le laser He-Ne pénétrant plus en profondeur dans le silicium solide que le laser à argon, les profondeurs sondées par des deux laser sont différentes.
- A $1300\,mJ.cm^{-2}$, un plateau de réflectivité de $55\,ns$ est observé. Il correspond à la présence d'une couche relativement épaisse de silicium liquide à la surface de l'échantillon. Cette couche se resolidifie par la suite.

Finalement, la réflectométrie résolue en temps nous a permis de déterminer le seuil énergétique de fusion du silicium monocristallin ainsi que la durée du bain fondu. L'utilisation des deux lasers sonde permet bien de sonder des épaisseurs différentes et de mettre en évidence des phénomènes de surface.

De nombreux travaux ont été réalisés concernant la fusion du silicium pour des

applications diverses surtout dans la microélectronique. En parallèle, des travaux de simulations sont réalisés dans le but de déterminer les changements de structures induits par laser, la diffusion de certains dopants et la recristallisation du silicium. Par ailleurs, l'influence des impuretés est négligée dans les simulations ce qui peut par conséquent induire des erreurs au niveau de la détermination des propriétés optiques et thermiques du matériau. D'où l'intérêt des mesures expérimentales pour la validation ou la correction des résultats obtenus par les modèles [90, 89, 92].

La recristallisation du silicium et la cinétique de fusion du silicium cristallin et amorphe ainsi que des travaux de simulation concernant ces phénomènes seront décrits en détails dans la thèse de Mohammed Darif.

4.3.2 Cas du titane

4.3.2.1 Fusion et évaporation

Des mesures ont été réalisées sur un échantillon de titane sous forme massif avec la méthode RRT dans le but de suivre les changements de phase de la surface du matériau en fonction de la fluence laser déposée et en fonction du temps. Les variations de la réflectivité de surface après un tir laser à $700\,mJ.cm^{-2}$ sont représentées dans la figure 4.12.

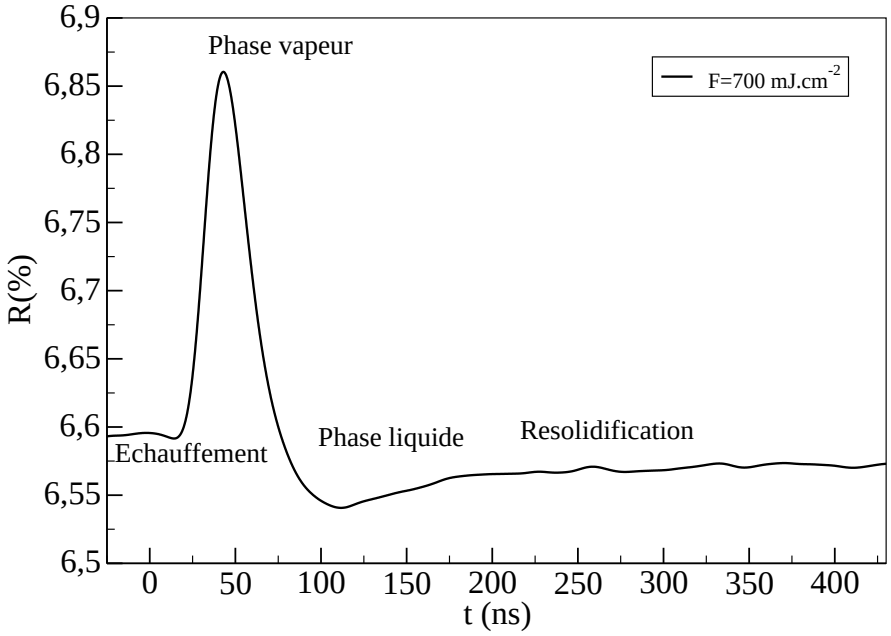


FIG. 4.12: Variations temporelles de la réflectivité de surface du titane à fluence laser $700\,mJ.cm^{-2}$

D'après ces mesures, on observe une diminution de la réflectivité de la surface de l'échantillon au cours des dix premières nanosecondes qui suivent le début de l'irradiation laser. Ce changement est caractéristique de l'échauffement de la surface de l'échantillon. Ensuite, le signal mesuré montre une tendance contraire puisqu'on constate une augmentation continue jusqu'à la fin de l'impulsion laser. Ce comportement peut être attribué à l'évaporation (ou à la sublimation) du titane. En effet, la température d'évaporation du titane étant de 3260°C , l'évaporation s'accompagne d'un rayonnement thermique détectable dans le spectre visible.

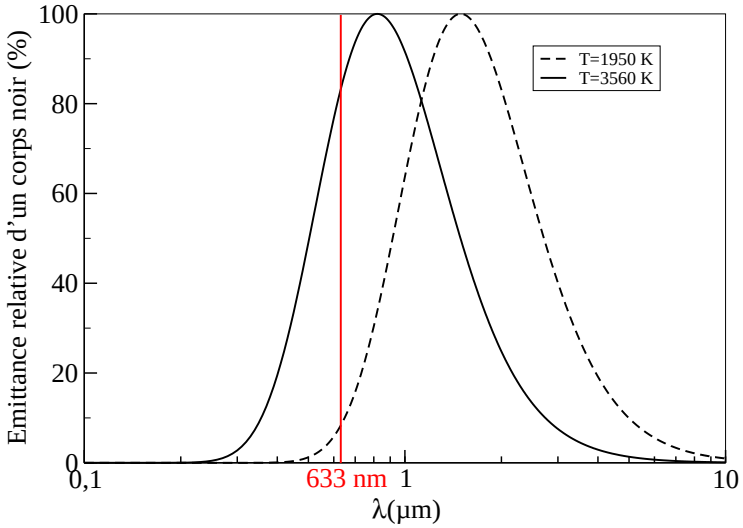


FIG. 4.13: Emittance normalisée d'un corps noir chauffé à la température d'évaporation du titane

Comme le montre la figure 4.13, l'émittance d'un corps noir chauffé à cette température est très importante pour des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 2 μm (elle est même très importante sur la plage de détection de la RRT). Par conséquent, on ne peut pas affirmer que la réflectivité de la surface de l'échantillon augmente au cours de cette période. Néanmoins, l'information fournie par la RRT est très intéressante car il est possible de détecter le seuil d'évaporation du titane. Cette observation est valable pour tous les matériaux dont la température d'évaporation est suffisamment élevée pour induire un rayonnement thermique significatif sur la plage de détection de la RRT. Pour notre configuration expérimentale, on estime d'après la formule de Planck que cette analyse serait applicable

pour tous les matériaux ayant une température d'évaporation supérieure à 2000°C, ce qui est le cas pour la plupart des matériaux courants (aluminium, or, cobalt, molybdène...).

A la fin de l'impulsion laser, le signal de RRT diminue pour atteindre une valeur légèrement inférieure au niveau initial après environ 300 ns. Un tel comportement peut être la signature de la présence d'une phase liquide à la surface du matériau suivie d'une resolidification.

4.3.2.2 Chauffage de l'échantillon par plasma d'air

Pour une fluence supérieure à $1500\,mJ.cm^{-2}$, le comportement du signal de réflectivité change totalement (figure 4.14) : la chute de la valeur de la réflectivité est suivie d'un temps de relaxation de l'ordre de plusieurs centaines de microsecondes. Un tel temps de relaxation n'est pas caractéristique d'une relaxation thermique ou d'un plasma d'ablation dont la durée de relaxation est plutôt de quelques centaines de nanosecondes [93]. En revanche, la durée de relaxation observée dans notre cas correspond au temps de relaxation d'un plasma d'air initié lors d'une analyse LIBS (Laser Induced breakdown spectroscopy) dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres [94] (laser UV, durée d'impulsion de l'ordre d'une dizaine de ns, pression atmosphérique, analyse dans l'air). Ce plasma d'air a une densité électronique typique de 10^{19} électrons par centimètre cube. Ainsi sa fréquence de coupure est de $2,8 \times 10^{13}\ Hz$ c'est-à-dire qu'une radiation électromagnétique dont la longueur d'onde est inférieure à 10 μm est transmise à travers le plasma sans être atténuée. Par conséquent, si on suppose que nous avons initié un plasma d'air au dessus de la surface de l'échantillon, le faisceau laser sonde de la RRT ne devrait pas être atténué avant d'atteindre la surface de l'échantillon.

D'autre part, la température d'un plasma d'air à la pression atmosphérique étant supérieure à $10^4\ K$ [95], le rayonnement thermique qu'il dégage est décalé vers un domaine spectral (UV) se trouvant hors de la plage de sensibilité de la photodiode. Il est également possible que le plasma ne se trouve pas dans le cône de collection du détecteur de la RRT.

Par conséquent, si la densité d'énergie du laser est suffisante pour qu'un claquage se produise dans l'air, la chute brutale du signal de réflectivité traduit une augmentation brutale de la température de la surface de l'échantillon lors de l'impulsion laser. Ensuite, la relaxation du signal de réflectivité induite par la relaxation de la température de la surface de l'échantillon suivent la relaxation

du plasma initié par le laser. Dans cette configuration, la surface du matériau est donc chauffée par le plasma lors de son expansion. Cette expansion pourrait produire une onde de choc lorsqu'elle rencontre le matériau. Cette onde ferait alors vibrer la surface de l'échantillon (qu'elle soit fondue ou non). Ce processus induirait alors les oscillations du signal de réflectivité que nous avons obtenues lors de notre expérimentation.

En résumé, si nos hypothèses sont vérifiées, le phénomène thermique que nous avons observé ne résulte pas d'une interaction directe entre le laser et le matériau.

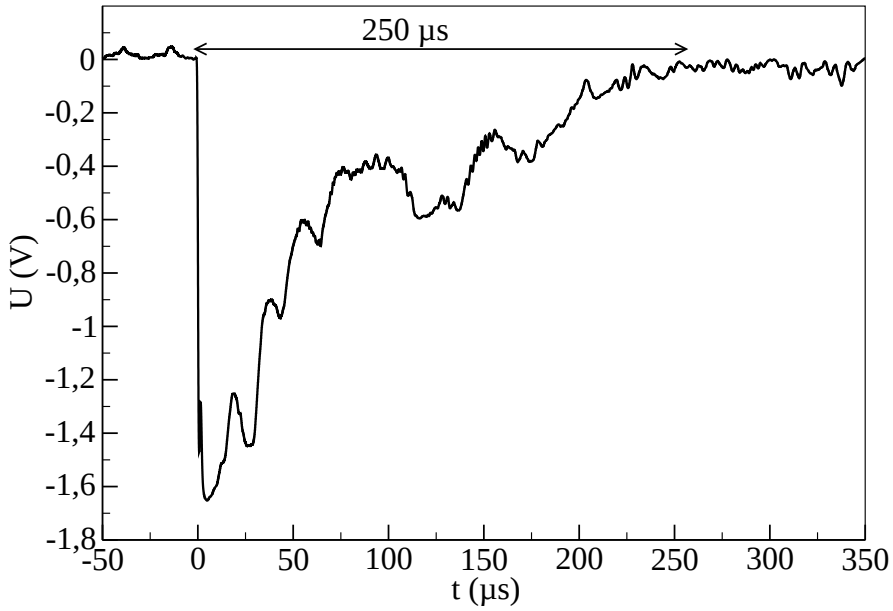


FIG. 4.14: Variations temporelles de la réflectivité de surface du titane après un tir laser dont la fluence est supérieure à $1500\,mJ.cm^{-2}$

La méthode RRT permet donc de déterminer les seuils d'initiation d'un plasma dans le but d'éviter ce phénomène généralement non souhaité pour un traitement de surface par laser.

4.4 Conclusion

L'association de nos deux méthodes de diagnostic optiques permet d'étudier différents phénomènes se produisant lors de l'interaction laser-matière tels que la fusion ou l'ablation de la surface de l'échantillon exposé au faisceau laser. Ainsi, nous avons été en mesure de suivre l'évolution de la température de la surface de l'échantillon (titane et silicium) à partir des signaux de RRT et de PIR.

En outre, nous avons montré que notre système expérimental peut servir à la détection et au suivi temporel *in situ* de formation de *ripples,* à l'étude de la photoluminescence ainsi que la ségrégation des métaux à la surface d'oxydes.

Enfin, nous avons montré que les signaux de réflectivité et de pyrométrie doivent être interprétés avec précaution de façon à prendre en compte les éventuels phénomènes parasites pour la caractérisation thermique de la surface tels que le rayonnement thermique qui accompagne la vaporisation ou la génération d'un plasma d'air.

Chapitre 5

Détermination de propriétés thermophysiques de matériaux poreux

Comme présenté dans le chapitre 1, la connaissance des propriétés thermophysiques d'un système est d'une grande importance dans les domaines qui mettent en œuvre l'interaction entre une source énergétique et un matériau sous ses diverses formes (massif, couche mince, surfaces nanostructurées, inhomogènes,...). Ces domaines recouvrent en particulier les applications aéronautiques et/ou spatiales pour lesquelles des barrières thermiques sont développées, le domaine du bâtiment par l'amélioration des isolants thermiques mais aussi la production d'électricité à travers les piles à combustible ou la thermoélectricité. Dans le domaine de la micro- et nano-électronique, les systèmes tendent vers la miniaturisation en remplaçant, au niveau des connecteurs, les matériaux massifs par des couches minces. Cette réduction d'échelle entraîne une augmentation de la densité d'énergie (volumique ou surfacique) que doit supporter le composant. Il est donc nécessaire d'étudier son comportement thermophysique dans cette nouvelle architecture (couches minces macro- ou nano-structurées). Les travaux de J. Martan ont montré la faisabilité d'une telle caractérisation par la méthode de pyrométrie IR rapide PIR [96, 97, 98].

Le comportement thermophysique d'un matériau en couche mince pouvant être différent de celui observé pour sa forme massive [7], l'étude des propriétés thermophysiques des matériaux en couches minces, de leur substrat ainsi que de leur interface présente donc un grand intérêt.

Dans ce chapitre, nous allons décrire le modèle analytique appliqué à la méth-

ode PIR pour les investigations thermiques. Ensuite, nous présenterons les échantillons étudiés ainsi que leurs méthodes d'élaboration et leurs propriétés optiques et morphologiques. Nous montrerons enfin les propriétés thermiques déterminées par le modèle ainsi que sa sensibilité pour chacun de ces paramètres physiques.

5.1 Modèle analytique décrivant l'évolution de la température de surface

Dans le chapitre 3.3.1, nous avons montré qu'il était possible à partir de notre dispositif expérimental de déterminer les variations temporelles de température de surface d'un échantillon après une irradiation par laser. Dans cette partie, nous nous attacherons à montrer qu'il est possible, à partir de ces mesures de déterminer les propriétés thermiques de l'échantillon (conductivité thermique, capacité calorifique et masse volumique) en ajustant un modèle analytique d'identification sur nos mesures expérimentales.

5.1.1 Cas d'un matériau massif

Après irradiation de la face avant de l'échantillon, une partie du rayonnement UV émis par le laser est absorbée par le matériau. Dans le cas d'un échantillon massif assimilé à un milieu semi-infini, l'expression de l'élévation de la température de surface (T_D) après absorption d'un flux énergétique distribué selon une impulsion de Dirac à t=0, est donnée par l'équation 5.1 [99] :

$$T_D\left(z=0,t\right)=\frac{\phi}{e\cdot\sqrt{\pi\cdot t}} \tag{5.1}$$

tel que z, t, ϕ et e sont respectivement la profondeur, le temps, la densité de flux et l'effusivité thermique. On définit l'effusivité comme étant la capacité d'un matériau à échanger de l'énergie thermique avec son environnement.

Si la masse volumique ρ et la capacité calorifique c_p sont connues pour ce matériau, l'expression de l'effusivité s'écrit sous la forme :

$$e=\frac{\rho c_p\cdot L}{T^*(t)\cdot\sqrt{\pi\cdot t}} \tag{5.2}$$

avec $T^*\left(t\right)=\frac{T(t)}{T_\infty}$, T_∞ étant la température de l'échantillon à l'équilibre et L est l'épaisseur de l'échantillon.

5.1.2 Cas des couches minces déposées sur un substrat

La détermination de l'évolution de la température à la surface d'une couche mince déposée sur un substrat passe par la résolution de l'équation de la chaleur dans le cas de deux interfaces (air/dépôt/substrat). Ce travail a été effectué en une dimension par Balageas en 1985 [99] pour un apport d'énergie localisée en surface dont la distribution temporelle est un Dirac. Dans ce même travail, l'auteur a généralisé son résultat au cas des impulsions énergétiques de formes temporelles quelconques. La figure 5.1 présente le schéma du problème que l'on considère.

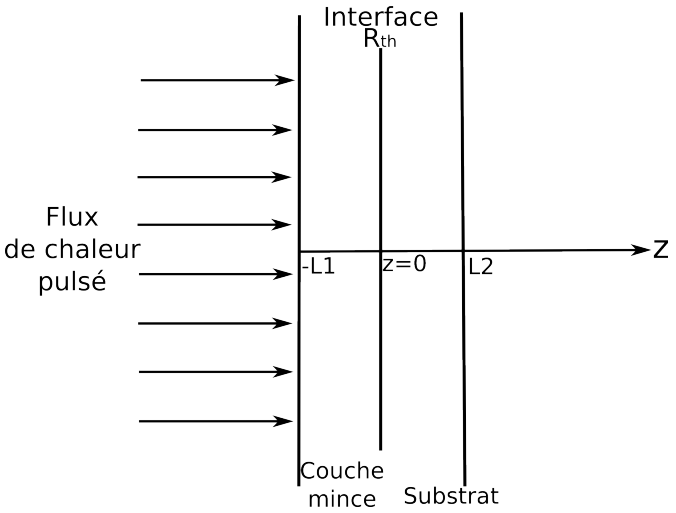


FIG. 5.1: Schéma du modèle de diffusion thermique à deux couches

Ce modèle 1D s'applique bien à notre étude car la taille du spot laser KrF (3 mm^2) est beaucoup plus importante que la profondeur de pénétration de l'onde thermique qui est de l'ordre de quelques micromètre maximum.

5.1.2.1 Évolution de la température de surface pour une impulsion de Dirac

Dans le cas de deux interfaces ayant une résistance thermique de contact non parfaite, l'équation de la diffusion de la chaleur entre deux milieux s'écrit sous la forme :

$$\lambda_{th} \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} = \rho_i c_{p_i} \cdot \frac{\partial T_i}{\partial t} \tag{5.3}$$

où T_i, λ_{th_i} , ρ_i et c_{p_i} sont respectivement la température, la conductivité thermique, la masse volumique et la capacité calorifique massique à pression constante du milieu $i = 1, 2$ considéré.

Afin de résoudre cette équation les conditions aux limites imposées par le système sont :

- l'application d'un flux de chaleur ($\varphi(t)$) sur la face avant de l'échantillon (en $z = -L_1$) telle que :

$$-\lambda_{th_1}\frac{\partial T_1(-L_1,t)}{\partial z} = \varphi(t) \tag{5.4}$$

- l'existence d'une résistance thermique de contact R_{th} entre la couche et le substrat (en $z = 0$) telle qu'il y ait continuité du flux thermique :

$$-\lambda_{th_1}\frac{\partial T_1(0,t)}{\partial z} = -\lambda_{th_2}\frac{\partial T_2(0,t)}{\partial z} = -\frac{1}{R_{th}}\left[T_1(0,t) - T_2(0,t)\right] \tag{5.5}$$

- la face arrière du substrat est isolée thermiquement :

$$-\lambda_{th_2}\frac{\partial T_2(L_2,t)}{\partial z} = 0 \tag{5.6}$$

Ce système d'équations peut être résolu en utilisant les transformées de Laplace [99]. On montre alors que la variation relative de la température de surface ($V_D(t)$) d'un échantillon après une excitation thermique appliquée sous la forme d'un pulse de Dirac ($\varphi(t) = \delta(t)$) peut être exprimée sous la forme (Équation 5.7)[99] :

$$\begin{aligned}
V_D(t) &= \frac{T_1(-L_1,t)}{T_\infty} \\
&= 1 + 2\cdot\frac{\sum_{i=1}^{2} x_i\omega_i}{\sum_{i=1}^{2} x_i}\cdots \\
&\quad\cdot\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{\sum_{i=1}^{2}\left[x_i\cdot\cos(\omega_i\gamma_\lambda) + (-1)^i\,\Re\gamma_\lambda\cdot\sin(\omega_i\gamma_\lambda)\right]}{\sum_{i=1}^{2}\left[x_i\omega_i\cdot\cos(\omega_i\gamma_\lambda) - (-1)^i\,\Re\cdot\cos(\omega_i\gamma_\lambda) + (-1)^i\,\Re\gamma_\lambda\omega_i\cdot\sin(\omega_i\gamma_\lambda)\right]}\cdots \\
&\quad\cdot\exp\left(-\frac{\gamma_\lambda^2 t}{\eta_2^2}\right)
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Avec T_∞ la température de la face avant de la couche mince à l'équilibre, et γ_λ la $\lambda^{ième}$ racine positive de l'équation 5.8 définie par :

$$\sum_{i=1}^{2} x_i \cdot \sin(\omega_i \gamma) - (-1)^i \Re\gamma \cdot \cos(\omega_i \gamma) = 0 \tag{5.8}$$

avec, dans cette expression :

$$x_i = e_{12} - (-1)^i \text{ et } e_{12} = \frac{e_1}{e_2} \text{ et } e_i = \sqrt{\lambda_i \cdot \rho_i c_i}$$

$$\omega_i = \eta_{12} - (-1)^i \text{ et } \eta_{12} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \text{ et } \eta_i = \frac{L_i}{\sqrt{d_i}}$$

$$\Re = \frac{e_1 \cdot R_{th}}{\eta_2}$$

5.1.2.2 Cas réel (impulsion laser)

La relaxation de la température de surface donnée par l'équation 5.7 est obtenue à partir d'une source de chaleur ayant une distribution sous forme d'un pulse de Dirac. Or comme illustré dans la figure 5.2, le profil temporel du faisceau laser KrF présente une distribution temporelle qui s'étale sur une trentaine de nanosecondes.

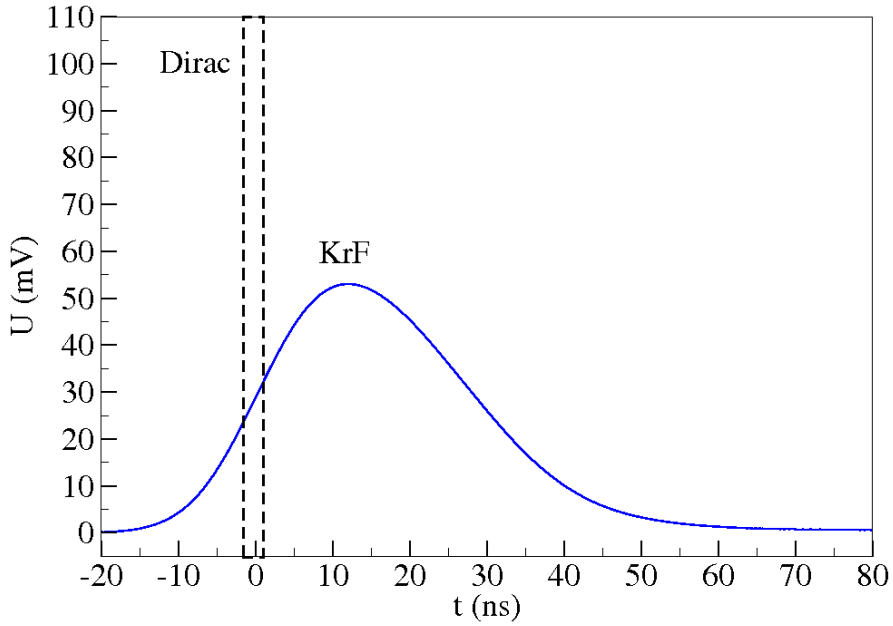


FIG. 5.2: Évolution temporelle de l'impulsion laser comparée à une impulsion de Dirac

Dans le cas des matériaux isolants, la relaxation de la température de surface ne se fait pas instantanément, mais nécessite quelques centaines de nanosecondes et même parfois quelques microsecondes. Dans ce cas, l'apport d'énergie par le laser peut effectivement être considéré comme étant une impulsion de Dirac à l'échelle de la relaxation de température du matériau. En revanche, dans le cas d'un bon conducteur thermique, la relaxation en température ne dépasse pas les 200 ou 300 nanosecondes et la durée d'impulsion laser n'est plus négligeable. Pour prendre en compte l'effet de la durée de l'impulsion laser, Balageas a montré que pour un apport de flux d'énergie de forme quelconque $\varphi(t)$, la variation normalisée

à l'infini de la température de surface est donnée par l'équation 5.9 [99] :

$$V(t) = \int_0^{\infty} \varphi(t') \cdot V_D(t - t')\, \mathrm{d}t' \tag{5.9}$$

Autrement dit, l'évolution de la température de la surface résulte de la convolution de la réponse impulsionnelle de la température de la couche avec la distribution temporelle de l'impulsion laser.

Afin de vérifier ce résultat, nous avons enregistré la distribution temporelle de l'impulsion de notre laser KrF puis nous avons calculé la convolution décrite dans l'équation 5.9. Comme on peut le remarquer sur la figure 5.3, l'évolution relative de la température que nous avons mesurée expérimentalement pour une couche mince de titane déposée sur un tapis de nanotubes de carbone est en accord avec le résultat issu du modèle que nous avons amélioré.

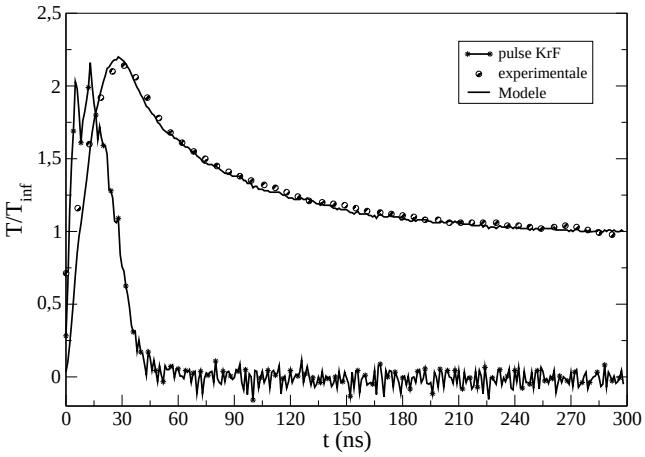


FIG. 5.3: Variations temporelles expérimentales et modélisées de la température de surface pour une impulsion laser KrF

5.2 Détermination des paramètres thermophysiques

Le modèle que nous venons de présenter a été utilisé pour déterminer les propriétés thermophysiques d'un échantillon à partir de la mesure de sa relaxation en température suite à un chauffage par une impulsion laser KrF. Pour cela, nous avons utilisé un algorithme d'optimisation qui recherche le meilleur ajustement entre le modèle théorique et nos mesures de températures de surface (en minimisant l'erreur quadratique) en faisant varier les propriétés thermophysiques du

substrat et celle de sa couche mince. Ce code ainsi que la résolution numérique du modèle de Balageas pour une impulsion laser quelconque ont été programmés par Gaëtan Wattieaux. Dans un premier temps, le modèle pris en compte dans cette optimisation considère une impulsion laser simplifiée créneau dont la durée est de 30 ns. La fin de cette impulsion a été arbitrairement fixée au moment où la température de la surface commence à relaxer. Ainsi, l'ajustement du modèle sur les mesures ne concerne que la phase de relaxation du signal de température.

Comme pour tout processus de régression non linéaire, l'optimisation nécessite de borner la plage de variation des paramètres d'ajustement du modèle (les propriétés thermophysiques dans notre cas) afin de ne pas obtenir un optimum correspondant à des conditions physiques aberrantes (ex : une conductivité thermique négative).

Au final, trois paramètres peuvent êtres en théorie déduits par cette approche : le produit $\rho \cdot c_p$, la conductivité thermique des couches λ_{th} ainsi que la résistance thermique de contact R_{th} de la couche sur son substrat.

5.3 Validation du modèle pour des échantillons connus

Après avoir observé la relaxation thermique d'un assemblage couche mince/substrat lors d'un pulse laser puis défini le modèle analytique correspondant à ce phénomène, il nous faut maintenant valider l'application de ce modèle à notre procédé d'analyse. Pour cela, nous allons réaliser l'étude de deux cas d'école :

- un échantillon massif en silicium monocristallin
- une couche mince de titane déposée sur un substrat en silicium monocristallin

5.3.1 Validations précédentes

Des expériences antérieures à ce travail ont été réalisées en considérant le même modèle analytique et le même système de PIR. Les échantillons mesurés se présentaient sous la forme de couches minces ou sous la forme d'échantillons massifs. Lors de sa thèse, J. Martan a réalisé des mesures sur des échantillons métalliques massifs comme l'aluminium, le bronze, le fer et le cuivre [93]. Les résultats obtenus sur l'aluminium et le bronze correspondaient bien aux données de la littérature, en revanche l'oxydation de surface du cuivre a perturbé les mesures des propriétés thermiques des échantillons. En ce qui concerne les couches minces, des études

menées sur des couches minces d'or ou sur une couche de nickel déposée sur un substrat de bronze ont montré que la conductivité thermique de la couche mince dépend de l'épaisseur de cette dernière. Il a également été montré que la méthode de dépôt (ou la microstructure de la couche mince) influence la conductivité thermique du film. Cette conclusion est tirée d'après les expériences réalisées sur des couches minces de tungstène sur du fer.

5.3.2 Échantillon massif : cas du silicium

Le silicium cristallin est un matériau qui possède des propriétés très bien définies. Le silicium utilisé possède les caractéristiques suivantes : dimensions $10 \times 10\,mm^2$; orienté (100) ; dopé P ; épaisseur $500\,\mu m$. Cette épaisseur est suffisante pour considérer cet échantillon comme massif. Avant toute chose, le rayonnement thermique de l'échantillon de silicium mesuré par le détecteur IR doit être étalonné pour pouvoir en déduire la température du matériau. La figure 5.4 montre les variations de la tension de sortie du détecteur IR en fonction de la température de surface de l'échantillon lorsque celui-ci est chauffé par une résistance électrique.

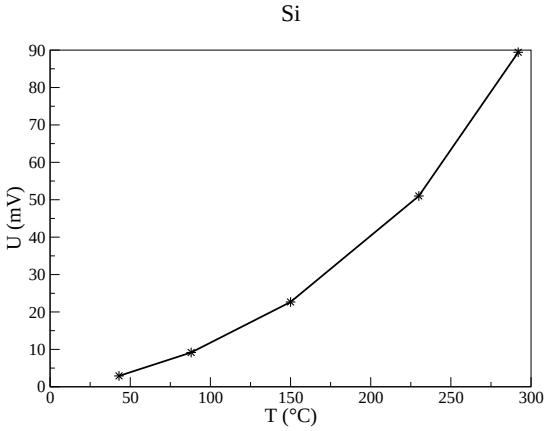


FIG. 5.4: Courbe d'étalonnage du détecteur IR pour un échantillon de silicium cristallin

La température maximale mesurée lors de l'étalonnage est de 300°C. Cette température est suffisamment faible pour ne pas induire de modifications structurales du matériau et elle est suffisamment élevée pour correspondre à la gamme d'élévation de température de la surface de l'échantillon suite à l'interaction laser.

Ainsi, en nous basant sur notre étalonnage, on obtient la figure 5.5 qui montre l'évolution de la température de surface de l'échantillon (obtenue sur une moyenne de cinq tirs) après une impulsion laser dont la fluence est de $180\,mJ \cdot cm^{-2}$.

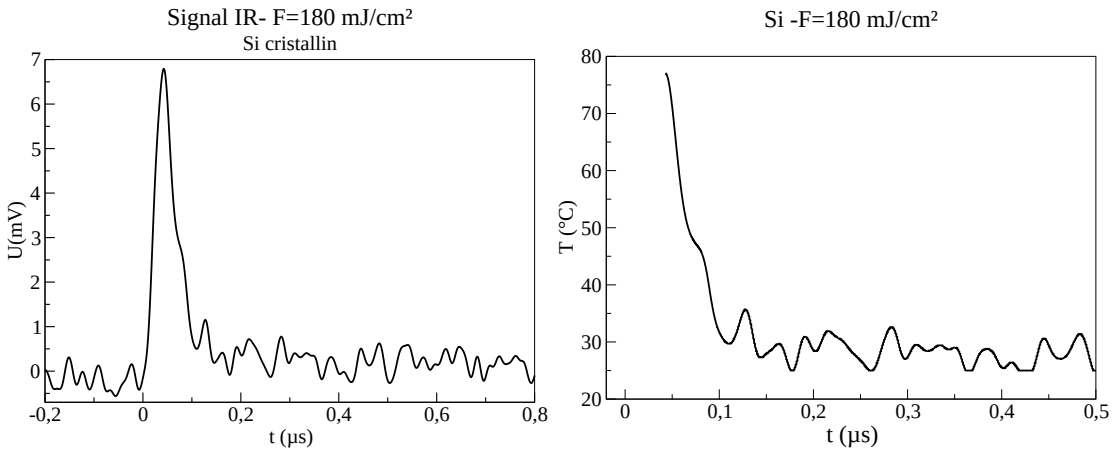


FIG. 5.5: A gauche : Signal IR émis de la surface du Si après irradiation par laser à fluence de $180\,mJ.cm^{-2}$. A droite : Relaxation temporelle de la température de surface du Si

On constate que l'élévation maximale de la température du silicium est d'environ 70°C après l'irradiation par le laser et la relaxation se fait sur une durée de 400 ns autour d'une température adiabatique de 30°C. Malgré la difficulté d'une telle mesure (milieu très conducteur, relaxation rapide et température maximale relativement faible), notre modèle d'identification permet d'estimer la conductivité thermique à $135\,W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (tableau 5.1) à partir des données théoriques de masse volumique et de capacité calorifique du silicium monocristallin à la température ambiante [4]. Cette valeur de la conductivité thermique est légèrement plus faible que celle donnée par Bauerle [4]($150\,W.m^{-1}.K^{-1}$).

	Donnée matériaux (à température ambiante) [4]	Valeur obtenue par le modèle
$\lambda\,(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	150	135
$\rho\,(kg \cdot m^{-3})$	2300	2300
$c_p\,(J \cdot kg \cdot K^{-1})$	700	700

TAB. 5.1: Propriétés thermophysiques utilisés dans le modèle multi-couches pour l'échantillon de Si

5.3.3 Couche mince : dépôt de titane sur silicium

Après avoir validé la méthode avec un substrat massif, l'étape suivante consiste à valider le procédé d'analyse avec une couche mince déposée sur un substrat, les propriétés thermiques de ces deux matériaux étant parfaitement connues. Une couche mince de titane d'épaisseur $200\,nm$ a donc été déposée sur un substrat de silicium monocristallin par un dépôt physique en phase vapeur (PVD) assistée par faisceau d'ions. Après étalonnage, la relaxation de la température de surface (figure 5.6) après un tir laser dont la fluence est de $180 mJ.cm^{-2}$, permet en utilisant le modèle d'identification à deux couches et une résistance thermique de contact, de déterminer une deuxième fois la valeur de la conductivité thermique du silicium monocristallin utilisé comme substrat mais aussi celle du dépôt de titane.

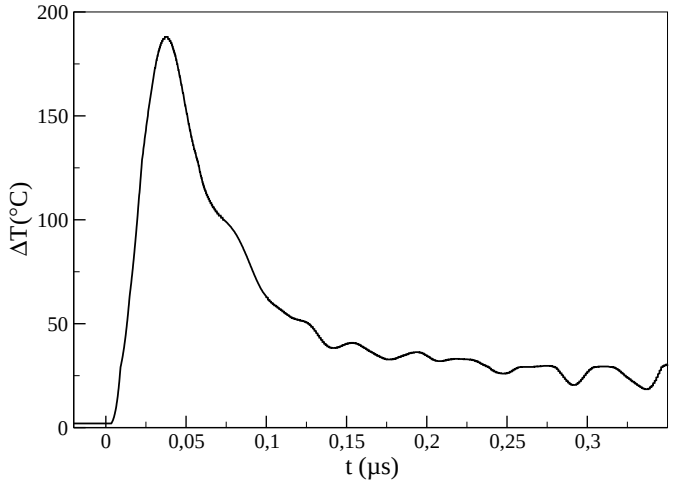


FIG. 5.6: Relaxation temporelle de la température de surface de l'échantillon Ti/Si après irradiation laser

Les données d'entrée du modèle analytique (masse volumique et capacité thermique massique du titane et du silicium cristallin) [4] sont listées dans le tableau 5.2. A partir des propriétés théoriques (ρ et c_p) du film et du substrat, il a été possible d'estimer les conductivités thermiques du film et du substrat ainsi que la résistance de contact entre ces deux milieux. Comme on peut le remarquer dans les tableaux 5.2a et 5.2b, la conductivité thermique estimée pour les deux milieux par notre algorithme d'optimisation est proche de la valeur théorique attendue.

Enfin, la résistance de contact estimée est relativement faible ce qui traduit un bon contact entre le film et le substrat ainsi qu'une bonne adhérence.

	théorique [4]	estimée
$\lambda\,(W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1})$	**22**	**30**
$\rho\,(kg\cdot m^{-3})$	4500	—
$c_p\,(J\cdot kg\cdot K^{-1})$	523	—
$R_{th}\,(W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1})$estimée	—	$\mathbf{1.1}0^{-8}$

(a) Propriétés attendues et estimées par notre algorithme pour la couche de titane

	théorique	estimée
$\lambda\,(W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1})$	150	**130**
$\rho\,(kg\cdot m^{-3})$	2300	—
$c_p\,(J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1})$	650	—
$R_{th}\,(W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1})$estimée	—	$\mathbf{1.1}0^{-8}$

(b) Propriétés attendues et estimées par notre algorithme pour le substrat de silicium

TAB. 5.2: Comparaison des conductivités thermiques attendues est estimées à partir du modèle multi-couches pour l'échantillon de Ti/Si. Le produit ρc_p théorique est une donnée d'entrée pour le code d'optimisation

5.3.4 Conclusion

Le modèle analytique que nous avons considéré permet de retrouver, par ajustement sur des mesures expérimentales, la conductivité thermique des matériaux constituant l'échantillon analysé dans la mesure où les produits ρc_p sont connus. Les résultats obtenus pour du silicium massif et pour un dépôt de titane sur silicium sont en accord avec les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature. Voyons à présent l'application de ce modèle pour caractériser des échantillons poreux.

5.4 Caractérisation thermique des milieux poreux

Après avoir validé le modèle analytique et notre procédure d'optimisation pour la recherche de la conductivité thermique, nous allons utiliser cette méthode d'analyse pour différents matériaux qui présentent une porosité importante : des nanotubes de carbone (NTC) mais aussi du silicium méso-poreux et nano-poreux.

5.4.1 Modèle thermique des milieux poreux

La compréhension du transport de chaleur dans les milieux poreux complexes est une nécessité pour les technologies modernes telles que l'isolation thermique, la cryogénie, les réacteurs catalytiques, les matériaux de construction et surtout dans le domaine de la microélectronique [100].

Dans ce genre de matériaux, les cavités des réseaux sont généralement remplies de fluides, souvent de l'air et de l'eau ou un mélange de vapeur d'eau et d'eau liquide. Des phénomènes de transport de chaleur par conduction, convection et vaporisation peuvent avoir lieu. De plus, lorsque les corps considérés sont transparents ou partiellement transparents, des transferts radiatifs vont participer également au transfert de chaleur.

Le rapport entre la conductivité thermique du solide et la conductivité thermique du fluide n'est pas toujours suffisant pour déterminer la conductivité thermique apparente du milieu poreux. C'est pourquoi des modèles ont été conçus pour prévoir la conductivité thermique apparente d'un matériau poreux à partir de la conductivité thermique du matériau massif en se basant sur différentes approches (statistiques, approximations, valeurs moyennes et/ou analogie électrique) [101].

De plus, les valeurs des propriétés thermiques dépendent de plusieurs paramètres comme les différentes phases présentes (solide, liquide ou gazeuse), les propriétés du matériau massif, mais aussi la structure, la densité, les surfaces de contact entre les particules, la forme et la géométrie du système. La majorité des modèles théoriques s'appuie sur le taux de porosité et sur la taille des pores pour estimer la conductivité thermique apparente en fonction de celle du matériau massif.

Le tableau 5.3 regroupe quelques modèles développés pour estimer la conductivité thermique apparente d'un milieu poreux [101].

Modèle	Formule	Remarque
Parallèle	$\lambda_{app} = \sum p_i \lambda_i$	Milieu constitué de plusieurs strates parallèles entre elles
Série	$\lambda_{app} = \left(\sum \frac{p_i}{\lambda_i} \right)^{-1}$	Milieu constitué de plusieurs strates en série entre elles
Hashin-Shtrikman	$\frac{\lambda_{max}}{\lambda_f} = 1 + \frac{d_r}{\frac{1}{\frac{\lambda_s}{\lambda_f} - 1} + \frac{p}{3}}$	Milieu isotrope
Maxwell	$\lambda_{app} = \frac{p\lambda\left(2\lambda_f + \lambda_s\right) + 3d_r\lambda_s\lambda_f}{p\left(2\lambda_f + \lambda_s\right) + 3d_r\lambda_f}$	Particule sphérique, aucune interaction mutuelle entre les particules
Hamilton	$\frac{\lambda_{app}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_s + (n-1)\,\lambda_{app} - (n-1)\,p\,(\lambda_f - \lambda_s)}{\lambda_s + (n-1)\,\lambda_f + \rho\,(\lambda_f - \lambda_s)}$	Extension du modèle Maxwell à diverses formes géométriques
De Vries	$\lambda_{app} = \frac{p\lambda_f + d_r G \lambda_s}{p + d_r G}$	Extension du modèle Maxwell à des particules ellipsoïdales

TAB. 5.3: Les différents modèles développés pour estimer la conductivité thermique d'un milieu poreux

Dans ces équations, p est la porosité du milieu ; d_r le nombre de pores par mètre carré ; n le nombre de contacts par particule ; ρ la masse volumique ; G le rapport des gradients moyens de température dans la matrice fluide et dans les particules solides ; les indices s et f sont relatifs au solide et au fluide.

Bien que le comportement du flux de chaleur traversant un milieu poreux nest toujours pas très bien expliqué, les modèles que nous venons de présenter décrivent relativement correctement ce phénomène puisqu'ils prédisent que la conductivité thermique des milieux poreux augmente lorsque le porosité diminue.

Néanmoins, il est toujours utile de pouvoir comparer des mesures expérimentales avec les résultats théoriques obtenus à l'aide des modèles.

5.4.2 Présentation des échantillons poreux

Dans ce travail nous avons choisi de réaliser la caractérisation thermique des substrats de silicium macro-poreux, méso-poreux et des nanotubes de carbone (NTC) revêtus d'une couche mince métallique en mesurant leur relaxation de température de surface par la méthode photo-thermique pulsée (PIR) [102, 97,

96, 103] et en ajustant le modèle de Balageas [99] sur nos résultats expérimentaux.

Ainsi, outre la conductivité thermique du matériau poreux, le produit de la masse volumique et de sa capacité calorifique (ρc_p) sera recherché avec notre procédure d'optimisation (contrairement aux matériaux du chapitre précédent, ces deux paramètres ne sont pas connus *a priori*). L'ajustement du modèle permettra également d'estimer la valeur de la résistance thermique de contact. Comme nous l'avons déjà évoqué, les paramètres thermiques de la couche métallique déposée sur le matériau poreux sont connus et seront fixés à des valeurs proches de celles du matériau massif lors de l'optimisation de l'ajustement du modèle.

Les trois types d'échantillon permettront de tester le dispositif dans le cas d'un milieu très poreux (NTC) et également pour des milieux dont le taux de porosité est comparable, mais dont la morphologie est différente (silicium mésoporeux et macroporeux).

Enfin, nous ferons une étude paramétrique théorique pour évaluer l'influence des paramètres thermophysiques du matériau poreux sur la relaxation temporelle de la température prévue par le modèle de Balageas [99].

Trois types d'échantillons sont étudiés dans cette partie : des tapis de nanotubes de carbone (NTC), le silicium macroporeux et le silicium mésoporeux.

5.4.2.1 Cas des nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone (NTC) est composé d'un (ou de plusieurs) feuillet(s) de graphène (cristal bidimensionnel de carbone dont l'empilement constitue le graphite) enroulé(s) sur lui(eux)-même(s).

Ils possèdent des propriétés physiques, thermiques, électriques et mécaniques remarquables qui sont décrites dans la littérature. Mécaniquement, ces derniers peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transversales) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture fragile et/ou de réarrangement atomique [104][105]. Du point de vue thermique, bien que le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux naturels ($10^3\,W.m^{-1}.K^{-1}$) à $300\,K$, un feuillet de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante dans l'axe du nanotube.

En théorie, le libre parcours moyen du phonon le long des NTCs influence la conductivité thermique dans l'axe des NTCs. La conductivité est maximale quand la longueur du NTC est supérieure au libre parcours moyen du phonon. Dans la littérature, le libre parcours moyen est compris entre 20 nm et 700 nm [106, 107,

108]. Dans notre cas, la longueur des NTC est toujours supérieure à $10\,\mu m$ ce qui ne devrait pas poser de problèmes quant à la conductivité thermique axiale.

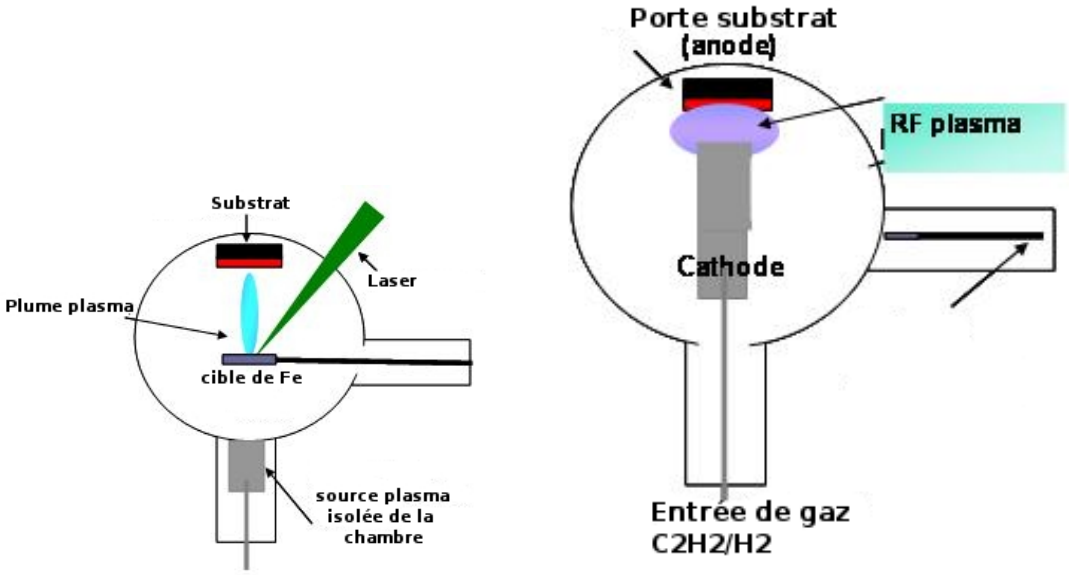
En fonction du type d'enroulement des feuillets de graphène, les NTC peuvent présenter un comportement métallique ou bien semi-conducteur [109]. Métalliques, les nanotubes peuvent supporter des densités de courant très importantes, ($10^9\,A.cm^{-2}$) [110], valeur extrêmement élevée comparée à celle du cuivre ($10^6\,A.cm^{-2}$). Semi-conducteurs, l'application principale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ, constituant ainsi des portes logiques [111]. La conductivité électrique des nanotubes de carbone augmente avec la longueur du nanotube, alors que la conductivité électrique d'un fil de cuivre ne change pas en fonction de la longueur mais en fonction du diamètre [112].

Les travaux menés pour étudier les différentes propriétés des NTCs restent jusqu'à présent rares. Ainsi l'absence de données expérimentales concernant leur propriétés thermophysiques constitue un blocage au niveau de l'exploitation des NTCs pour la nano-électronique.

Dans ce travail nous nous intéresserons à l'étude des propriétés thermophysiques d'un tapis de NTCs multifeuillets élaborés au GREMI par Herman Mbitsi et Mireille Gaillard.

Dans cette étude, les tapis de NTC sont obtenus en plusieurs étapes sur un substrat de Si_3N_4 (fournis par la société STMicroelectronics-Tours) prédéposé sur silicium monocristallin :

- un film mince de fer de l'ordre d'une dizaine de nanomètres est déposé à température ambiante par PLD (Pulsed Laser Deposition) (figure 5.7a) ;
- ce dépôt métallique (catalyseur) est alors chauffé progressivement jusqu'à 700°C *in-situ* ce qui induit une structuration en nano-agrégats ;
- la croissance des NTC est alors réalisée par RF-PECVD (Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) sous atmosphère éthylène/hydrogène à 700°C (figure 5.7b). Selon les conditions de débits de gaz, de puissance RF imposées et du temps de croissance, la longueur des nanotubes de carbone peut varier entre une dizaine et une cinquantaine de micromètres.



(a) Schéma de la méthode PLD (b) Schéma de la méthode PECVD

FIG. 5.7: Schéma simplifié des étapes d'élaboration d'un tapis de NTCs

La figure 5.8 représente une image MEB d'un tapis de NTCs de 25 μm de hauteur réalisé au GREMI.

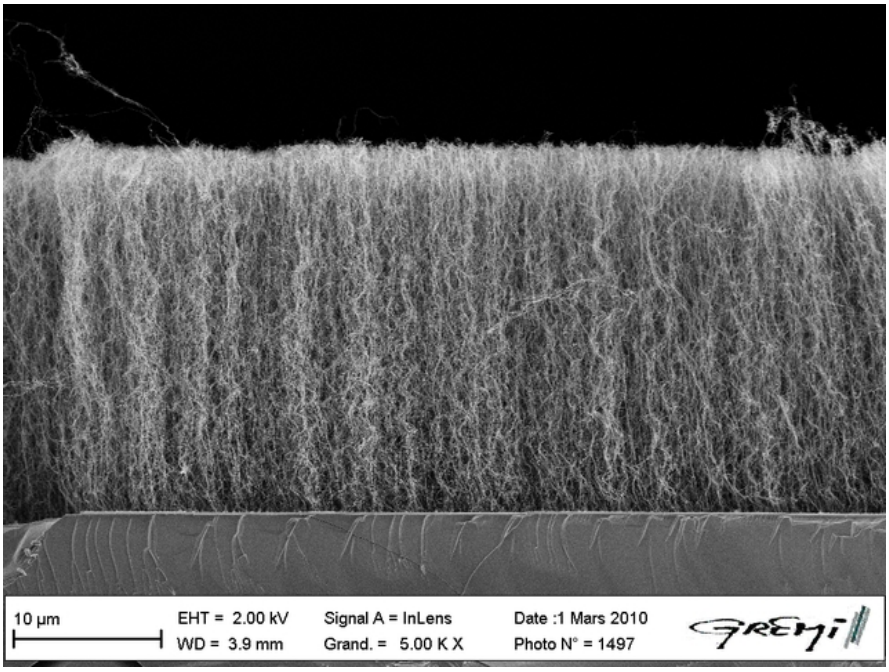


FIG. 5.8: Image MEB d'un tapis de NTC

5.4.2.2 Cas du silicium poreux

Les applications du silicium poreux sont de plus en plus nombreuses, surtout dans les domaines de l'opto-électronique et de la micro-électronique [113] car, grâce à sa grande surface spécifique, le silicium poreux possède de très bonnes propriétés d'électroluminescence et de photoluminescence dans les spectres visibles et IR [114, 115].

Le silicium poreux offre aussi la possibilité de moduler son indice de réfraction en fonction de sa porosité, qualité très appréciée pour la photonique (dans des applications comme les détecteurs de gaz, les couches anti-reflet, les guides d'onde, les cristaux photoniques). D'autre part, l'indice de réfraction du silicium poreux est d'autant plus faible que sa porosité est élevée [116].

Ses propriétés d'isolation thermique et ses membranes plus stables mécaniquement que celles en silicium cristallin font qu'il est largement utilisé dans les microsystèmes comme pour la fabrication de thermopiles [117, 118, 119]. Pour toutes ces applications, une étude des propriétés thermiques de ce matériau, notamment du silicium gravé par voie sèche [120] ou par électrochimie [121] est devenue indispensable.

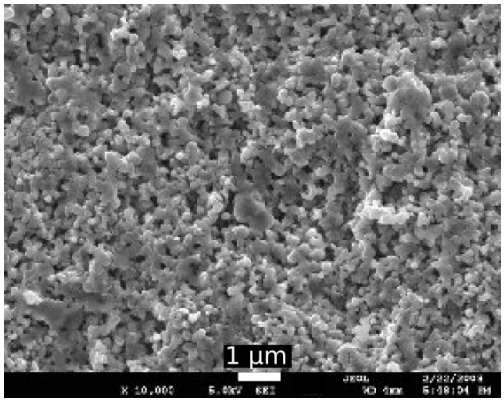
Le principe du barycentre (pondération par porosité) est largement admis pour estimer la masse volumique et la capacité calorifique du silicium poreux ; cependant, il ne peut pas être utilisé pour estimer les variations de la conductivité thermique en fonction de la porosité du silicium. Wolf *et al.* [122] ont étudié les propriétés thermophysiques des couches minces autoportées de silicium poreux par une méthode de thermographie IR. Ils ont constaté que la conductivité thermique du silicium poreux varie de façon non linéaire avec la porosité [122]. Des simulations [123] indiquent que la conductivité thermique du silicium poreux est inversement proportionnelle à la taille des pores. D'autres études [124] ont montré que la conductivité thermique d'un silicium poreux, mesurée par une méthode photoacoustique, était deux ordres de grandeur plus faible que celle du silicium cristallin.

Les taux de porosité et les tailles des pores des deux échantillons étudiés dans ce travail sont résumés dans le tableau 5.4.

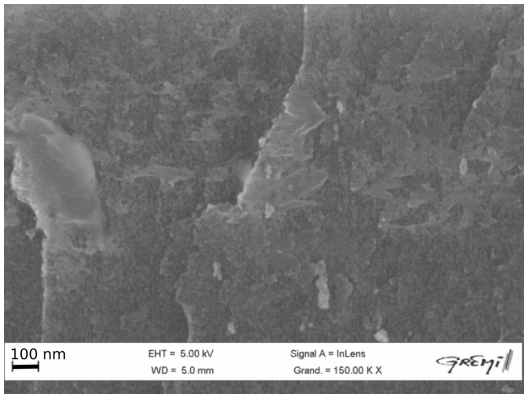
Échantillon	Porosité	diamètre des pores
Si macroporeux	40%	$100 - 1000\,nm$
Si mésoporeux	30%	$5 - 10\,nm$
NTC	70%	$20 - 27\,nm$

TAB. 5.4: Caractéristiques des échantillons traités

Le silicium macroporeux est obtenu par la technique de frittage : à partir d'une poudre très fine de silicium, un traitement thermique contrôlé permet d'obtenir un matériau dont la porosité est maîtrisée. La figure 5.9a montre une image MEB de la surface d'un échantillon de silicium macroporeux avec des pores très visibles.



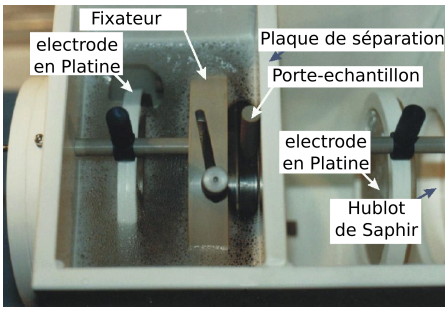
(a) Images MEB de la surface du silicium macroporeux



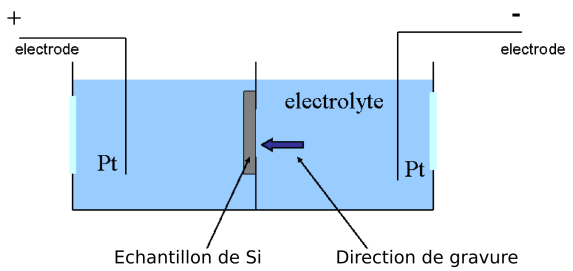
(b) Images MEB transverse du silicium mésoporeux

FIG. 5.9: Images MEB des échantillons de Si macroporeux et Si mésoporeux

Les échantillons de silicium mésoporeux sont élaborés à partir d'un substrat de silicium monocristallin par la technique de gravure électrochimique (figure 5.9b). Des pores de taille nanométrique se forment alors par dissolution du silicium à l'aide d'une solution de HF ou d'un autre acide. Compte tenu de leur taille (5-10 nm), ils sont difficilement discernables au MEB (Figure 5.9b). Les substrats fournis par le Laboratoire de Microélectronique de Puissance (LMP) de l'université de Tours présentent une couche poreuse d'environ $50\,\mu m$ d'épaisseur sur un substrat de $500\,\mu m$ d'épaisseur. La figure 5.10 présente le système expérimental utilisé pour la gravure.



(a) Cuve de gravure par électrochimie



(b) Schéma de gravure par électrochimie

FIG. 5.10: Système et schéma expérimental pour la gravure par électrochimie

La surface des matériaux poreux complique le processus de chauffage par interaction laser (diffusion du rayonnement, profondeur de pénétration non uniforme...). La modélisation de ce phénomène est par conséquent très compliquée. Pour s'affranchir de ce problème nous avons choisi de déposer une couche mince de métal à la surface du matériau poreux. L'énergie du laser est alors efficacement absorbée par la couche métallique sur quelques centaines de nanomètres, créant ainsi une source de chaleur spatialement homogène et localisée à la surface de l'échantillon poreux analysé. Un flux de chaleur va donc se propager à travers la couche mince en direction du matériau poreux. En résumé, la couche métallique permet de convertir l'énergie lumineuse en flux de chaleur dirigé vers le substrat poreux.

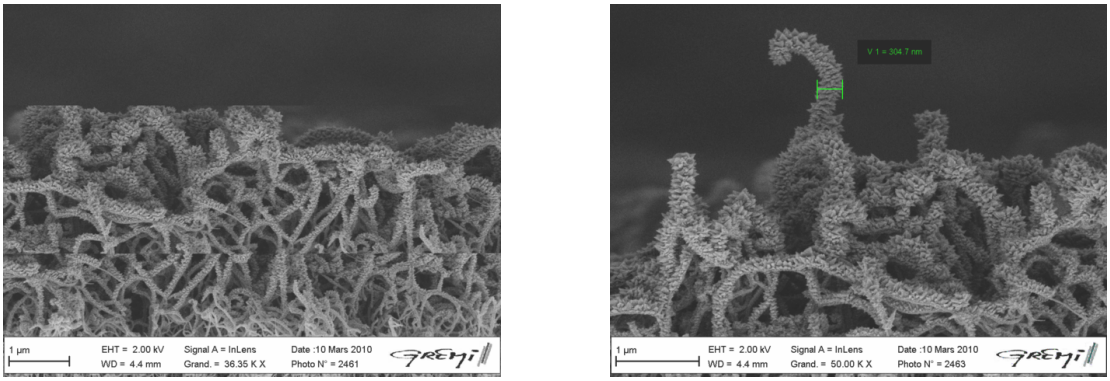
5.4.3 Étude théorique préliminaire des propriétés thermiques accessibles par notre méthode d'optimisation

Les procédés de dépôt par PVD assistés par faisceau d'ion et par pulvérisation magnétron ont été réalisés au GREMI. Ils ont été optimisés afin d'élaborer des couches minces denses et fonctionnelles. Elles ont été ensuite caractérisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Les propriétés optiques de ces échantillons sont également étudiées par spectroscopie de réflexion IR pour accéder aux valeurs de réflectivité normale spectrale et par conséquent aux coefficients d'absorption et d'émission.

5.4.3.1 Cas des nanotubes de carbone

Les tapis de NTCs ont été recouvert par PVD d'un dépôt de titane de 200 à 500 nm d'épaisseur. L'observation MEB a permis de montrer que le titane

enrobe l'extrémité des tubes de carbone sous forme de grains nanométriques puis recouvre les nanotubes sans former un film dense (figure 5.11) : le film n'est pas suffisamment continu pour pouvoir être utilisé comme couche d'absorption pour les rayonnements UV.



(a) (b)

FIG. 5.11: Images MEB d'un dépôt de Ti de 300 nm sur un tapis de NTC

En augmentant l'épaisseur du dépôt (600 nm) le recouvrement des grains croissants sur chaque nanotube est suffisant pour former une couche continue de titane à la surface des nanotubes (figure 5.12) : à cette épaisseur, le film de titane peut servir de couche d'absorption UV.

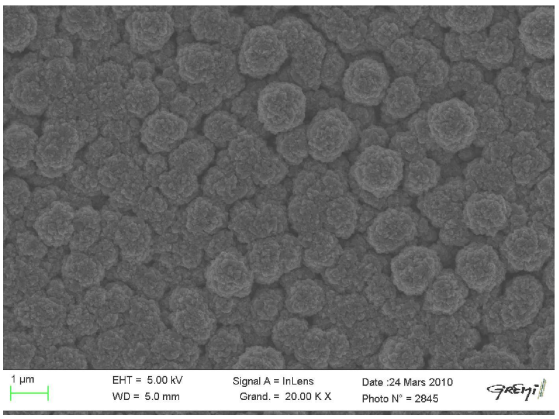


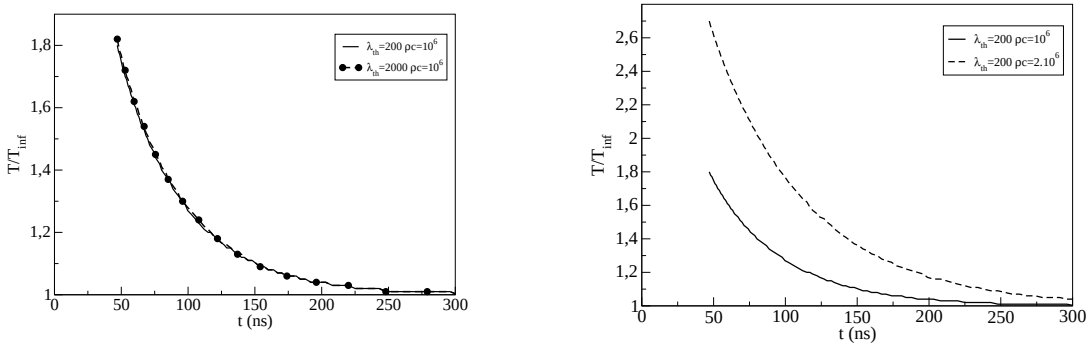
FIG. 5.12: Image MEB d'un dépôt de Ti de 600 nm d'épaisseur sur un tapis de NTC, vue de dessus

L'absorptivité du Ti étant de 0,75 [125] à 248 nm (la longueur d'onde du laser pompe), il est possible de déterminer la densité d'énergie absorbée à la surface de l'échantillon.

La couche de Ti ayant une épaisseur de 600 nm, il devient indispensable de calculer la profondeur de pénétration de l'onde thermique l_p dans ce matériau : $l_p = \sqrt{d \cdot \tau} \backsimeq 550\,nm$ avec $d = \frac{\lambda_{th}}{\rho c_p}$ est la diffusivité thermique et τ est le temps d'interaction du laser pompe.

On constate alors que l'onde thermique ne se propage pas jusqu'au tapis de

nanotubes car la couche de titane est trop épaisse. Sur les figures suivantes, on peut remarquer que, d'après le modèle de Balageas [99], l'évolution de la température à la surface de la couche de titane n'est pas influencée par la conductivité thermique des nanotubes. En revanche, le modèle montre que la cinétique de relaxation de la température est assez sensible à la capacité calorifique des nanotubes.



(a) Influence de la conductivité thermique

(b) Influence de la capacité calorifique volumique

FIG. 5.13: Simulation de la relaxation temporelle de la température à la surface du titane déposé sur NTCs pour différentes conductivité thermiques et différentes capacités calorifiques des NTCs (l'épaisseur de la couche de titane est de 600 nm, les propriétés thermiques du titane sont celles du matériau massif, la résistance thermique est fixée arbitrairement à $3,75 \times 10^{-8}\ K.m^{-2}.W^{-1}$)

Par conséquent, l'ajustement du modèle de Balageas avec nos mesures expérimentales de l'évolution temporelle de la température à la surface de la couche de titane devrait permettre de déterminer la capacité calorifique du tapis de nanotubes mais pas la conductivité thermique d'une façon satisfaisante.

5.4.3.2 Cas du Si mésoporeux

Comme pour les NTCs, un dépôt de titane de $200\,nm$ d'épaisseur a été réalisé sur le substrat de silicium mésoporeux. Ce dépôt de titane se présente sous la forme de grains nanométriques mais, compte tenu de la faible rugosité du substrat, un film relativement homogène est obtenu pour une épaisseur de titane plus faible que sur NTC. Ainsi, l'onde thermique devrait pouvoir atteindre le substrat poreux. Dans cette configuration, il devrait être possible de déterminer la conductivité et la capacité calorifique du matériau poreux.

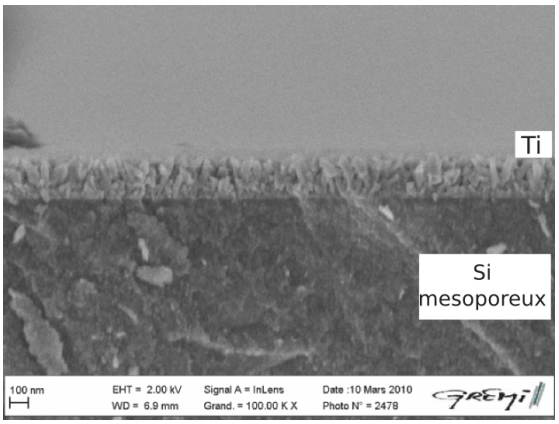


FIG. 5.14: Image MEB d'un dépôt de Ti sur un substrat de Si mésoporeux par PVD

5.4.3.3 Cas du Si macroporeux

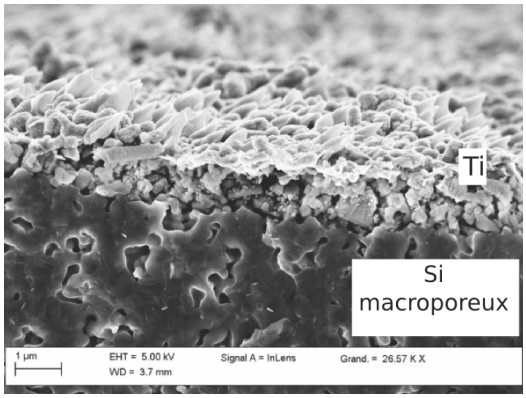
Comme pour les autres substrats, le dépôt de titane se présente sous la forme de grains nanométriques (figure 5.15a) : cependant, compte tenu de la rugosité importante du silicium macroporeux par rapport au silicium mésoporeux, la cohésion du dépôt sur ce premier substrat n'est pas suffisante pour servir de couche d'absorption.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche ne semble pas être une solution pour résoudre ce problème. Il nous faut donc employer une autre méthode. Nous avons choisi de modifier le matériau déposé en remplaçant le titane par du tungstène. Dans ce cas, les dépôts ne sont plus granulaires mais se présentent sous forme colonnaire et ils semblent plus adhérents (figure 5.15b). Cette structure est plus compatible pour être utilisée comme couche d'absorption UV. L'épaisseur de la couche de tungstène déposée est alors de 300 nm.

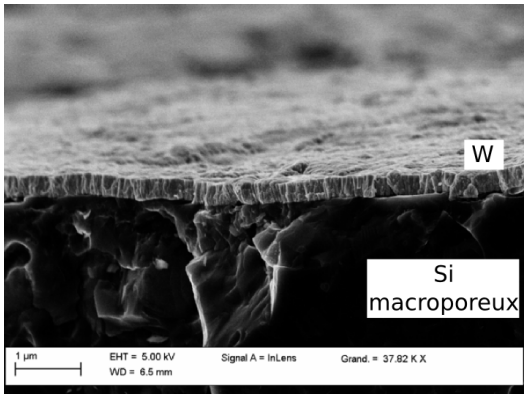
Le tungstène présente un pouvoir émissif plus faible que le titane (respectivement 0,47 [126] et 0,75 [127]), cela signifie que son émittance est presque deux fois plus faible que celle du titane. Le signal IR que l'on recueille avec une couche de tungstène est par conséquent plus faible que celui reçu avec du titane pour une même énergie absorbée. Néanmoins, la diffusivité thermique du tungstène et presque cent fois plus élevée que celle du titane. Ainsi, la profondeur de pénétration de l'onde thermique dans le tungstène (4,5 µm) est dix fois plus importante que celle du titane (0,55 µm). Il est donc plus facile de sonder le substrat poreux à travers une couche de tungstène qu'à travers une couche de titane. On dispose ainsi d'une première piste à explorer pour sonder plus efficacement la conductiv-

ité thermique des nanotubes de carbone. Malheureusement, nous n'avons pas eu l'opportunité de réaliser cette expérience au cours de cette thèse mais des travaux sont actuellement en cours de réalisation.

D'après ce que nous venons de voir, l'ajustement du modèle de relaxation de la température de surface de la couche de tungstène devrait nous permettre de déterminer la capacité calorifique du silicium macroporeux ainsi que sa conductivité thermique.



(a) Dépôt de titane Ti sur Si-macroporeux



(b) Dépôt de tungstène sur Si-macroporeux

FIG. 5.15: Dépôt PVD sur substrat de Si macroporeux

5.5 Détermination des propriétés thermophysiques des échantillons poreux

Afin de concentrer notre processus d'optimisation sur l'analyse des échantillons poreux et non sur l'analyse de leur couche métallique, lors de la recherche du meilleur ajustement entre le modèle de Balageas et nos mesures, nous avons fixé les valeurs des propriétés thermiques des couches de titane et de tungstène proches à celles des matériaux massifs. Cependant, nous avons souhaité vérifier au préalable la validité de cette démarche. Cette vérification a été effectuée en comparant la réflectivité spectrale des couches minces avec celle de leur matériau massif. Ces analyses ont été réalisées au sein du laboratoire CEMTHI (Conditions Extrêmes, Matériaux Hautes Températures et Irradiation) par Pierre Guillaume lors de son stage de master réalisé au GREMI.

5.5.1 Caractérisation optique des couches minces : mesure de la réflectivité spectrale

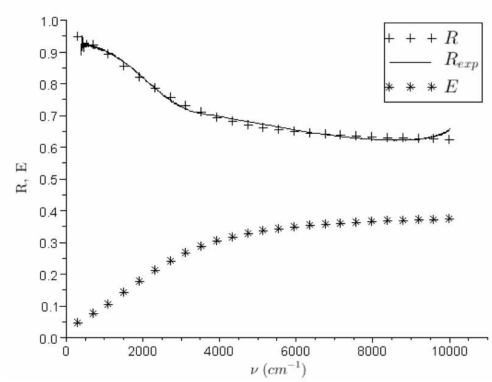
Les mesures expérimentales par spectroscopie de réflexion infrarouge ont été menées en parallèle d'une simulation des spectres de réflectivité basée sur le modèle de fonction diélectrique de Drude à double amortissement DDD (Double Dumping Drude) [128] :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\Omega_p^2 + j\left(\gamma_p - \gamma_0\right)\omega}{\omega\left(\omega - j\gamma_0\right)} \right] \tag{5.10}$$

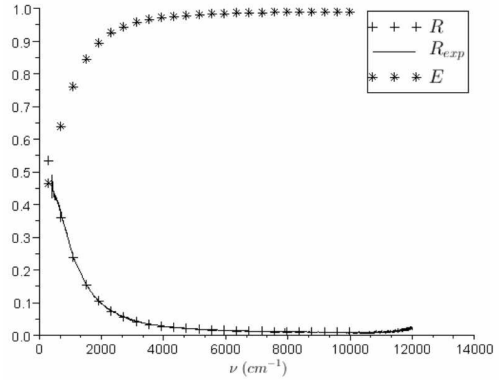
où $\tilde{\epsilon}$ est la fonction diélectrique complexe du matériau, Ω_p est sa fréquence plasma, ω est la pulsation de l'onde électromagnétique correspondante, γ_p est la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance de la permittivité centrée sur $\omega = \Omega_p$, Ω_p étant la pulsation plasma du matériau et γ_0 est la largeur de la courbe de résonance de la permittivité pour un champ électrique continu.

Le principe de cette méthode consiste à rechercher la fréquence électromagnétique la plus absorbée par le matériau ainsi qu'à mesurer l'absorption du matériau en continu. A la fréquence plasma du matériau, l'onde électromagnétique est très bien absorbée car la permittivité de ce dernier est purement imaginaire.

Ces mesures nous ont permis de calculer la permittivité relative de la couche analysée afin de la comparer avec la permittivité théorique de son matériau. Les figures 5.16a et 5.16b présentent les mesures et les simulations de la réflectivité des couches de titane et de tungstène ainsi que le calcul de l'émissivité via les lois de Kirchoff pour les dépôts de titane sur silicium mésoporeux et de titane sur NTCs. Ces simulations sont en excellent accord avec les données expérimentales.



(a) Mesure expérimentale de la réflectivité de l'échantillon Ti/Si mésoporeux comparée aux valeurs théoriques attendues



(b) Mesure expérimentale de la réflectivité de l'échantillon Ti/NTC comparée aux valeurs théoriques attendues

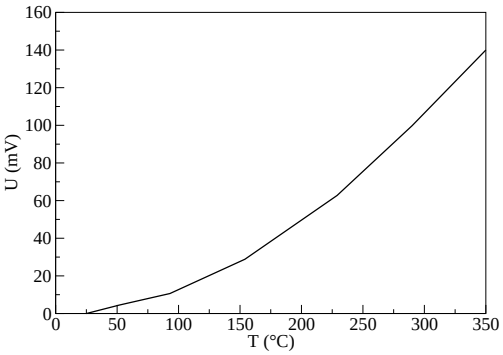
FIG. 5.16: Résultats expérimentaux de la variation de la réflectivité en fonction du nombre d'onde comparée aux valeur obtenues par la simulation pour les échantillons de Ti/Si mésoporeux et Ti/NTC.

Dans le cas du Si mésoporeux, il est important de souligner que la réflectivité normale spectrale des dépôts est assez proche de celle du titane massif polycristallin. L'objectif qui est de faire croître une couche ayant des propriétés optiques du métal massif sur une couche poreuse est donc atteint.

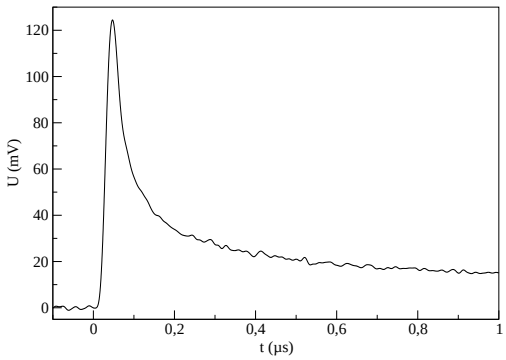
5.5.2 Résultats

5.5.2.1 Nanotubes de carbone

Exploitation des propriétés thermophysiques La courbe de d'étalonnage en température d'un tapis de NTC recouvert d'une couche de titane est présentée sur la figure 5.17a. La variation temporelle de la tension de sortie du détecteur IR après une impulsion laser de $150\,mJ.cm^{-2}$ est donnée dans la figure 5.17b.



(a) Courbe d'étalonnage pour Ti/NTC



(b) Variation du signal de sortie du détecteur IR en fonction du temps

FIG. 5.17: courbe d'étalonnage (a) et signal IR émis (b) de l'échantillon Ti/NTC

Après conversion, la relaxation temporelle de la température de surface de l'échantillon de Ti/NTC après interaction avec le faisceau laser à une fluence de $150\,mJ.cm^2$ (figure 5.18) présente une élévation maximale de température de $300\,°C$. Après $500\,ns$, la température de surface atteint une température adiabatique : cette durée de relaxation rapide (inférieure à 1 μs) est caractéristique d'une relaxation thermique.

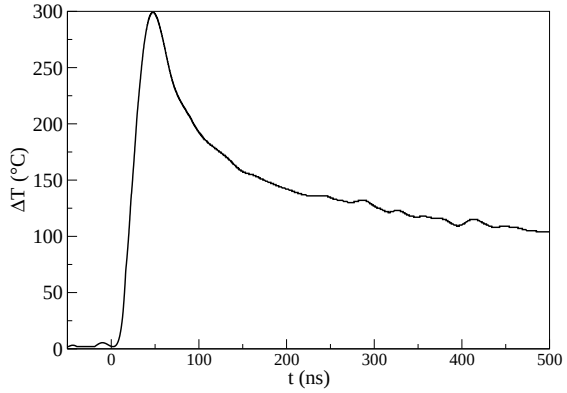


FIG. 5.18: Variation de la température de surface du Ti/NTC après un tir laser à $150 mJ.cm^{-2}$

La température atteinte après relaxation est plus élevée que la température ambiante : ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'interface entre la couche de titane et le sommet des nanotubes n'est pas bien définie car elle est composée de nanotubes complètement enrobés de titane, de nanotubes recouverts partiellement, de catalyseur de la croissance des nanotubes (fer) (figure 5.19). L'existence de cette interface complexe provoque une résistance thermique de contact importante, diminue le flux de chaleur se dirigeant vers le substrat, et entraîne donc une dissipation de chaleur très lente. Ce phénomène peut dans certains cas être dû aussi à une conductivité thermique faible du substrat.

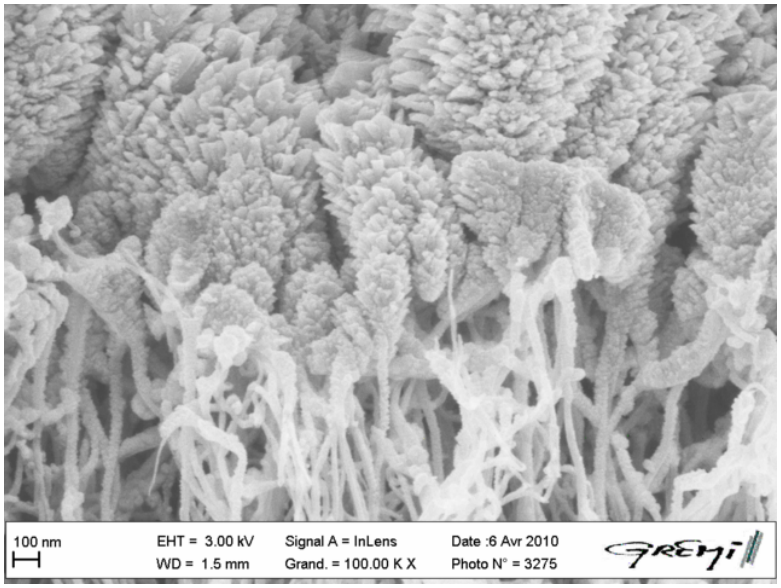


FIG. 5.19: Image MEB de l'interface entre le dépôt de Ti et le tapis de NTC

Détermination de la capacité massique volumique des NTCs La relaxation du signal thermique émis dépend de la capacité calorifique volumique ρc_p du substrat de NTC. Une faible modification de cette propriété engendre un écart entre le signal expérimental et celui modélisé. La figure 5.20 montre les variations du signal thermique temporel émis de la surface de l'échantillon pour différentes valeurs de ρc_p imposées dans le modèle. Dans cette figure, on remarque nettement que, pour une variation de $0,2 \times 10^6 J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$, le signal délivré par le modèle s'écarte du signal expérimental. La capacité calorifique volumique optimale du tapis de NTCs déterminée par le modèle est de $(1,3 \pm 0,1) \times 10^6\, J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$.

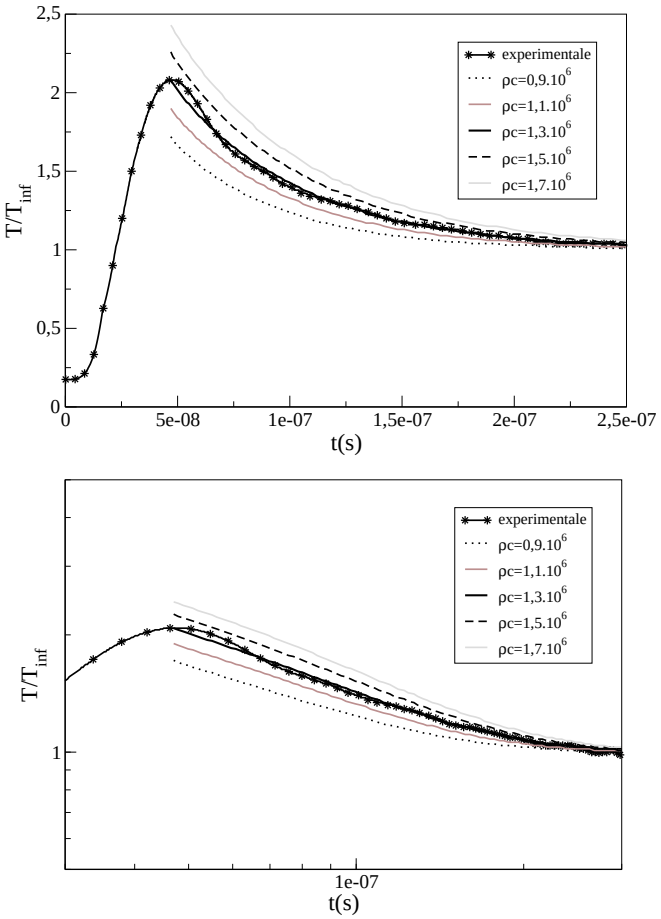


FIG. 5.20: Simulations de la relaxation temporelle du signal thermique normalisée (T/T_{inf}) confrontées au modèle analytique pour différentes valeurs de ρc ($J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$)

Influence de la résistance de contact Dans notre cas, l'algorithme d'optimisation utilisé permet d'estimer la résistance de contact entre les nanotubes et la couche de titane. La figure 5.21 montre la réponse prévue par le modèle pour différentes valeurs de R_{th}. On constate qu'une variation de $1.10^{-8} K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$ entraîne un décalage bien net entre le modèle et la courbe expérimentale.

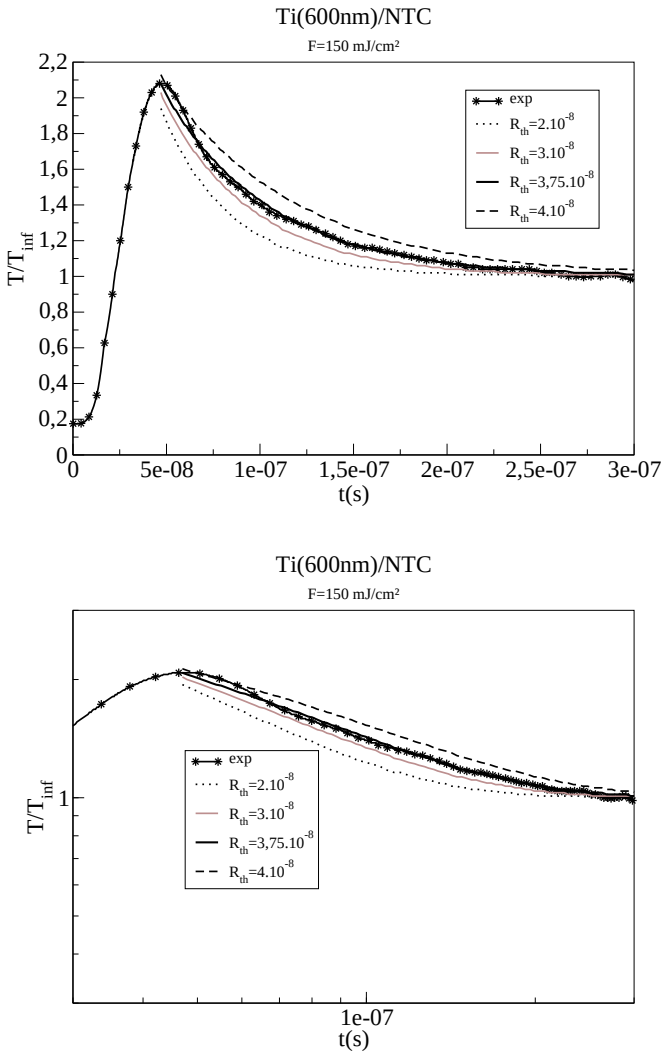


FIG. 5.21: Simulations de la relaxation temporelle du signal thermique normalisé (T/T_{inf}) pour différentes valeurs de R_{th} confrontées aux mesures expérimentales (R_{th} en $K.m^2.W^{-1}$)

L'erreur quadratique entre le modèle et nos mesures est minimisée lorsque la valeur de R_{th} correspond à la valeur optimale qui est égale à $R_{th} = 3,75 \pm 0,15 \times 10^{-8} K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$.

Détermination de la conductivité thermique Dans le but d'étudier l'effet de la conductivité thermique λ_{th} du substrat de NTCs, une étude est faite dans une large gamme de valeurs de conductivités thermiques. Comme nous l'attendions, le modèle n'est presque pas influencé par la conductivité thermique λ_{th} des NTCs (tel que $R_{th} = 3,75 \times 10^{-8} K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$ et $\rho c_p = 1,3.10^6\, J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$).

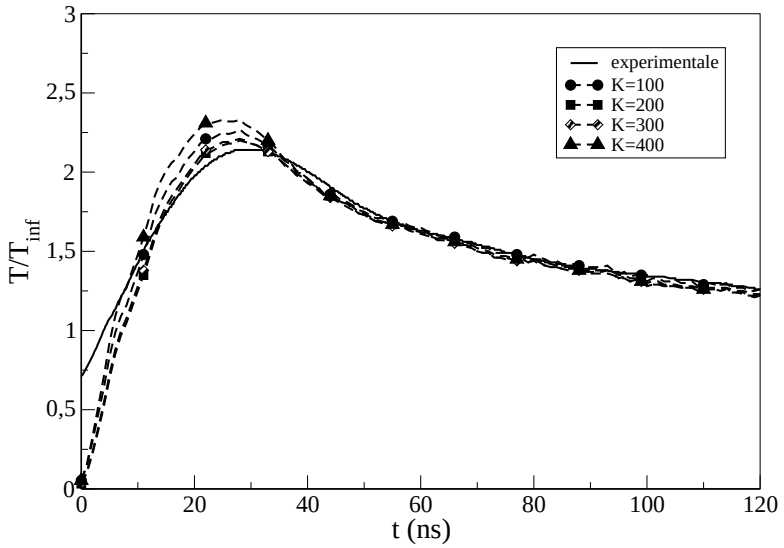


FIG. 5.22: Comparaison entre le signal expérimental de T/T_{inf} en fonction du temps et le modèle à différentes valeurs de λ_{th} en $W.m^{-1}.K^{-1}$

La valeur de la conductivité thermique des nanotubes ne peut donc être identifiée précisément car comme nous l'avions prévu dans notre étude théorique, elle influence peu la relaxation de température prévue par la modèle de Balageas. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'onde thermique ne pénètre pas en profondeur dans le tapis de nanotubes et par l'existence de la très grande résistance thermique de contact entre le dépôt de titane et le substrat de nanotubes qui limite la diffusion de la chaleur et donc ne permet pas d'obtenir suffisamment de réponse thermiques de la part des NTCs.

	Ti	NTC
$\rho c_p(J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3})$	$3,25 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$
$\lambda_{th}(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	22	?
$R_{th}(K \cdot m^{-2} \cdot W^{-1})$	$3,75 \cdot 10^{-8}$	

TAB. 5.5: Valeurs des propriétés thermophysiques déterminées par le modèle pour les NTCs et les données d'entrée pour le titane

Afin d'estimer la conductivité des nanotubes de carbone, nous avons essayé de prendre en compte la "vraie" forme d'impulsion laser dans le modèle théorique. En effet, l'ajustement du modèle pendant la phase de relaxation de la température n'étant pas vraiment sensible à la conductivité thermique des nanotubes, nous avons essayé d'optimiser l'accord entre le modèle et l'expérience pendant la phase de chauffage de l'échantillon. Dans ce cas, l'algorithme d'optimisation permet

de déterminer une valeur optimale de la conductivité thermique des NTCs. Les valeurs des propriétés thermophysiques du tapis de NTCs obtenues dans ce cas sont présentées dans le tableau 5.6.

$\lambda_{th\,NTC}$	$200 \pm 50\, W.m^{-1}.K^{-1}$
$(\rho c)_{NTC}$	$10^6 \pm 0,1\, J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$
R_{th}	$3,75.10^{-8} \pm 0,15\, K.m^2.W^{-1}$

TAB. 5.6: Valeurs thermophysiques du tapis de NTCs obtenues par le modèle corrigé pour un pulse laser KrF

Les valeurs estimées par ce modèle correspondent bien aux mêmes valeurs estimées avec un profil carré du laser pompe. Il faut préciser, qu'avec le profil du laser KrF, le modèle devient plus sensible à la conductivité thermique du substrat de NTCs. La figure 5.23 montre que sur une plage de conductivité thermique du tapis de NTCs comprises entre $100 - 400\, W.m^{-1}.K^{-1}$, le modèle se rapproche bien des valeurs expérimentales mesurées pour $\lambda_{th} \approx 200\, W.m^{-1}.K^{-1}$.

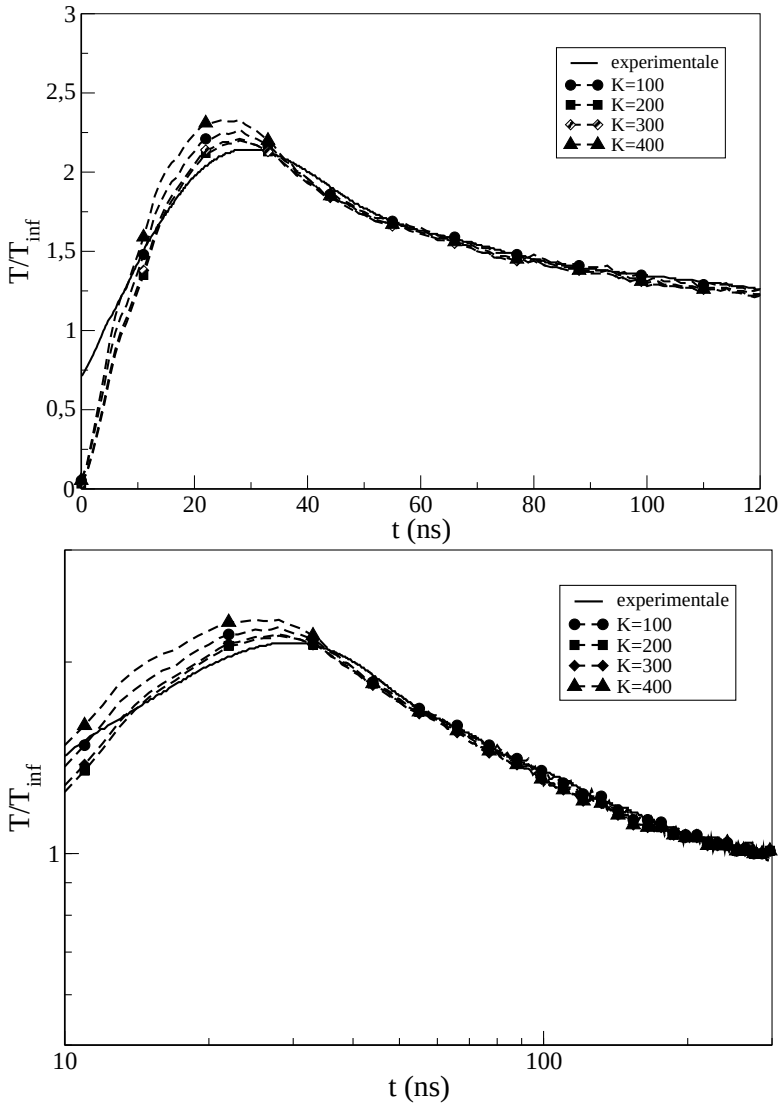


FIG. 5.23: Simulations de l'évolution temporelle du signal thermique normalisé (T/T_{inf}) pour différentes valeurs de la conductivité thermique du tapis de NTCs confrontés aux mesures expérimentales pour une distribution temporelle d'énergie correspondant à celle du laser KrF. (λ_{th} en $W.m^{-1}.K^{-1}$, $\rho c_p = 10^6 J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$ et $R_{th} = 3,75.10^{-8}\, K.m^2.W^{-1}$)

5.5.2.2 Cas du silicium poreux

Deux échantillons de silicium poreux ont été testés : le premier est un substrat de silicium macroporeux sur lequel est déposée une couche de tungstène de $300\,nm$ d'épaisseur ; le second est un substrat de silicium mesoporeux recouvert d'une couche mince de titane de $200\,nm$ d'épaisseur. Le tableau 5.7 résume les caractéristiques de ces deux échantillons.

Échantillon	W/silicium macroporeux	Ti/silicium mesoporeux
Épaisseur de la couche mince	300 nm	200 nm
Épaisseur du substrat	500 µm	120 µm
Porosité du silicium	40%	30%
Diamètre des pores du silicium	100-1000 µm	5-10 nm

TAB. 5.7: Caractéristiques des échantillons de W/Si macroporeux et Ti/Si mésoporeux

Les courbes d'étalonnage en température des échantillons sont représentées dans la figure 5.24. Le signal émis par l'échantillon Ti/Si mesoporeux est légèrement plus important que celui du W/Si macroporeux car, comme vu précédemment, le titane possède un pouvoir émissif plus important que le tungstène.

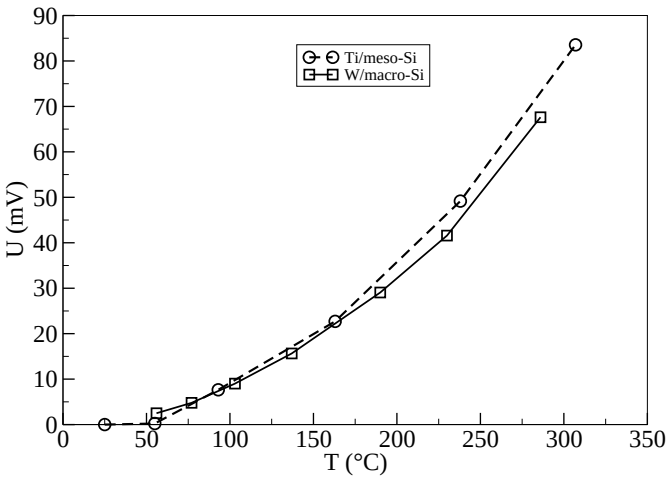
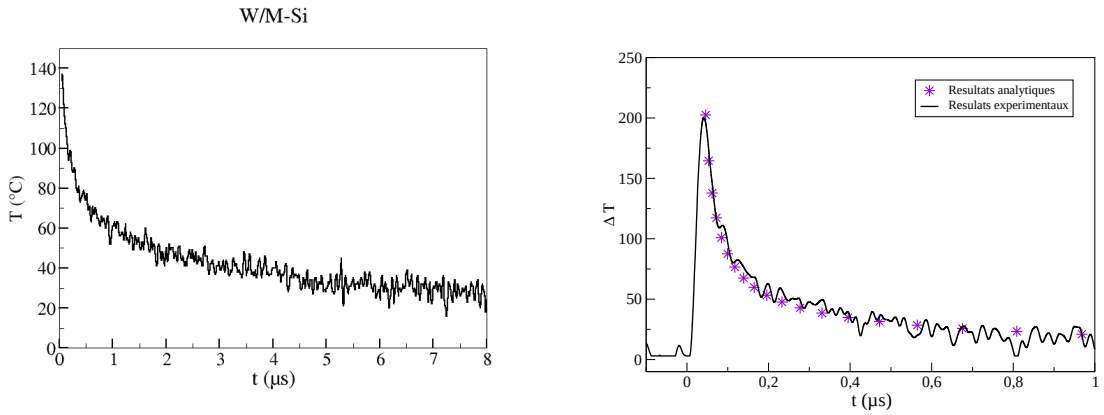


FIG. 5.24: Courbes d'étalonnage en température des dépôts de Ti sur Si mésoporeux et macroporeux

Les expériences menées dans le cas du silicium macroporeux ont montré qu'avec un seul tir laser de fluence supérieure à $50\,mJ.cm^{-2}$ entraîne un décollement du film au niveau de l'interface. On se limitera donc à cette fluence maximale pour notre étude. Pour le silicium mésoporeux dont la surface est moins rugueuse, une fluence laser de $150\,mJ.cm^{-2}$ a été utilisée sans induire de décollement.

Les figures 5.25a et 5.25b montrent les variations temporelles de la température de surface après un tir laser et l'ajustement par le modèle respectivement pour l'échantillon de Si macroporeux revêtus de tungstène et l'échantillon de Si mésoporeux revêtu de titane.



(a) W/Si macroporeux à fluence laser de $50\,mJ.cm^{-2}$.

(b) Ti/Si mesoporeux à fluence laser de $150\,mJ.cm^{-2}$

FIG. 5.25: Variations temporelles de la température de surface

Comme dans le cas précédent, les valeurs de (ρc_p) et de λ_{th} de la couche mince diffèrent légèrement de celles d'un matériau massif pour que le modèle puisse correspondre au mieux à notre signal expérimental.

Les valeurs des propriétés thermophysiques obtenues avec notre algorithme d'optimisation pour le silicium macroporeux et le silicium mésoporeux sont données dans le tableau 5.8.

La valeur relativement grande de la résistance thermique de contact dans le cas du tungstène sur silicium macroporeux peut s'expliquer par une interface de mauvaise qualité entre le film et le substrat se traduisant aussi par la mauvaise adhérence observée entre le substrat et la couche (nécessité d'utiliser une fluence faible).

La conductivité thermique des échantillons de silicium poreux est plus de deux fois plus petite que celle du silicium monocristallin ($150\,W.m^{-1}.K^{-1}$). Alors qu'ils ont un taux de porosité équivalent (30-40%), la valeur de la conductivité thermique du silicium mesoporeux est légérement plus faible que celle du silicium macroporeux : ceci doit être dû au fait que l'organisation microscopique de la porosité est différente. La taille des pores étant de quelques centaines de nanomètres pour le silicium macroporeux alors qu'elle n'est que de quelques nanomètres pour le silicium mésoporeux, cette différence entraîne des phénomènes de diffusion de la chaleur différents au sein des pores (absence de convection pour les nanopores par exemple) mais aussi dans le solide car la présence d'un plus grand nombre d'interfaces dans le silicium mésoporeux fait obstacle à la diffusion de la chaleur.

	W	Si macroporeux	Ti	Si mesoporeux
$\lambda_{th}\,(W.m^{-1}.K^{-1})$	200	**73**	17	**60**
$\rho c_p\,(J\cdot K^{-1}\cdot m^{-3})$	$2,6.10^6$	$\mathbf{10^6}$	$2,2.10^6$	$\mathbf{1,06.10^6}$
$R_{th}\,(K\cdot m^2\cdot W^{-1})$	$\mathbf{3,2.10^{-8}}$		$\mathbf{9,5.10^{-8}}$	

TAB. 5.8: Valeurs des propriétés thermophysiques déterminées par le modèle pour les deux échantillons de Si macroporeux et mésoporeux ainsi que les données d'entrée de l'algorithme d'optimisation pour les couches minces

Les valeurs de conductivité que nous avons déterminées sont beaucoup plus grandes que ce que l'on peut trouver dans la littérature. En effet, Wolf a déterminé une conductivité thermique de 12,7 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour du silicium macroporeux [122] alors que Bernini a estimé une conductivité thermique de 3,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour du silicium poreux [124]. Néanmoins ce paramètre est très dépendant du procédé d'obtention de ce matériau (type et distribution des pores).

5.5.2.3 Détermination de la conductivité intrinsèque d'un tapis de nanotubes de carbone

La gamme des valeurs de la conductivité thermique identifiée par le modèle (100-400 $W.m^1.K^{-1}$) correspond à celle du tapis de NTCs composé des NTCs et du gaz présent (qui est l'air dans notre cas).

Un modèle approximatif est proposé dans ce paragraphe dans le but de déterminer la conductivité thermique intrinsèque des NTCs ainsi que leur résistivité thermique de conduction. Dans un premier temps, nous allons estimer la densité des NTCs présents dans le tapis. On supposera qu'un tapis de NTCs est composé de NTCs droits parallèles et identiques. Sur une surface de $1\,\mu m^2$, le nombre de NTCs présents est compté à l'aide d'une image MEB présentant la base des NTCs arrachés du substrat et permettant ainsi de compter le nombre de NTCs/µm^2 (figure 5.26). D'après l'observation des tapis de NTCs, le diamètre moyen d'un NTC est d'environ 20 nm. On déduit ainsi que la densité de population des NTCs est de $10^3\,NTC.\mu m^{-2}$. La surface occupée par les NTCs représente 30% de la surface totale du substrat. Ce qui se traduit par la même proportion pour le volume occupé par les NTCs dans le tapis. La porosité P du tapis de NTCs est donc de 70%.

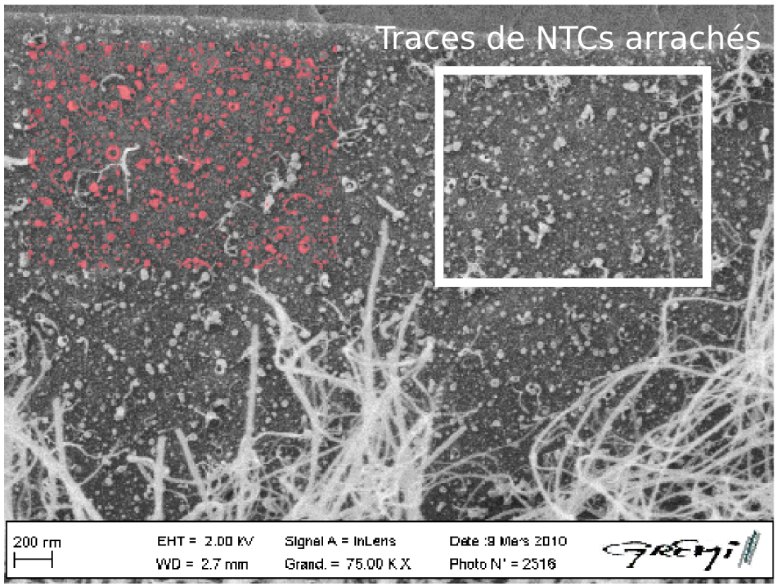


FIG. 5.26: Image MEB d'un tapis de NTCs arrachés sur un substrat de Si_3N_4

Si on suppose que la conductivité thermique est reliée à la porosité d'une façon linéaire, l'expression de la conductivité thermique des NTCs est donnée par :

$$\lambda_{th\,tapis} = (1 - P)\,\lambda_{th\,NTCs} + P.\lambda_{th\,air} \tag{5.11}$$

Sachant que $\lambda_{air} = 0,023\,W.m^{-1}.K^{-1}$, et $P = 0,7$, le produit des deux est négligeable devant la conductivité thermique du tapis des NTCs ($\sim 200\,W.m^{-1}.K^{-1}$) et on obtient :

$$\lambda_{th\,NTCs} = \frac{\lambda_{th\,tapis}}{0,3} \approx 666\,W.m^{-1}.K^{-1} \tag{5.12}$$

Ce résultat montre une très bonne conductivité thermique des NTCs comparée à d'autres matériaux conducteurs comme le carbone $129\,W.m^{-1}.K^{-1}$ et le diamant : $10^3 W.m^{-1}.K^{-1}$[129].

La relation entre la résistance thermique de conduction et la conductivité thermique est donnée dans l'équation 5.13 (dans le cas des surfaces planes parallèles).

$$R_{cond} = \frac{e}{\lambda_{th} \cdot S} \tag{5.13}$$

où $e = 20\,\mu m$ est l'épaisseur, S la surface traitée, λ_{th} la conductivité thermique et R_{cond} la résistance de conduction thermique. Donc :

$$R_{NTCs} = 10^{-3}\,K.W^{-1} \tag{5.14}$$

Donc la résistance de conduction des NTCs est de $10^{-3}\,K.W^{-1}$.

5.6 Détermination de la capacité calorifique volumique intrinsèque des NTCs

Nous avons déterminé la valeur de la capacité calorifique volumique apparente du tapis des NTCs. Pour pouvoir remonter aux valeurs intrinsèques propres aux NTCs, une connaissance de la porosité du tapis de NTCs est nécessaire.

La densité des NTCs est calculée dans la partie précédente, elle est égale à $10^{15}\,NTC.m^{-2}$ou $10^{3}\,NTC.\mu m^{-2}$. L'évaluation du rapport de la surface des NTCs sur la surface totale du substrat donne une proportion de 30% de NTCs et de 70% d'air.

A noter que les valeurs de la densité et de la capacité thermique des NTCs (ou tout autre support poreux) sont calculés en tenant compte de la porosité de l'échantillon en appliquant un modèle barycentrique selon l'équation 5.15 (pondérée par la porosité)

$$(\rho c_p)_{apparente} = (1 - porosité_{air})\,(\rho c_p)_{intrinsèque} \tag{5.15}$$

Donc le produit (ρc_p) propre aux NTCs est de :

$$(\rho c_p)_{intrinsèque} = \frac{1,3.10^6}{0,3} = 4,3.10^6\,J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3} \tag{5.16}$$

$$(\rho c_p)_{intrinsèque} = (4,3 \pm 0,3) \times 10^6\,J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$$

La valeur obtenue du produit ρc_p correspond aux valeurs déjà obtenues avec d'autre méthodes : une capacité calorifique d'environ $10^3\,J.Kg^{-1}.K^{-1}$ et une masse volumique de $1,5.10^3\,kg.m^{-3}$ [130]. A partir du calcul de ρc intrinsèque, il est possible de déterminer la porosité d'un autre tapis de NTCs présentant une valeur différente de densité de NTCs. Cette méthode peut être utilisée pour la détermination de la porosité.

5.7 Conclusion

La détermination des propriétés thermophysiques de matériaux poreux est aussi délicate à réaliser qu'elle est nécessaire pour le développement des nouvelles

technologies. Dans ce chapitre, nous avons vu comment on peut déterminer à partir d'un modèle 1D la conductivité et la capacité calorifique volumique d'échantillons poreux recouverts d'une couche métallique. En outre, la valeur de la résistance thermique de contact peut également être estimée par notre modèle. La méthode consiste à déposer une couche mince métallique à la surface du matériau poreux. Cette couche est ensuite chauffée avec une impulsion laser UV. On mesure l'évolution temporelle de la relaxation avec la méthode PIR et on ajuste un modèle théorique dépendant des paramètres thermophysiques de l'échantillon analysé.

Cette méthode nous a permis de caractériser un tapis de nanotubes de carbone ainsi que deux types de silicium poreux. La valeur de la conductivité thermique des NTCs obtenue dans cette étude ($200\,W.m^{-1}.K^{-1}$) est en accord avec les résultats obtenus avec d'autres systèmes de mesures [107, 130, 131, 132] (entre 200 et $300\,W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante). Dans le cas du silicium poreux, la valeur de la conductivité thermique varie dans une plage de valeurs assez large, de $4\,W.m^{-1}.K^{-1}$ [124] à $20\,W.m^{-1}.K^{-1}$ [122]. Cette variation est due à plusieurs paramètres comme le pourcentrage de dopage du silicium, la porosité, la taille des pores et la méthode d'élaboration ce qui peut expliquer la différence entre les valeurs de conductivité thermique trouvées dans la littérature et celles déterminées dans ce travail.

Enfin, un modèle estimatif a été proposé dans le but de remonter à la valeur de la conductivité thermique intrinsèque d'un tapis de NTCs puis des nanotubes seuls (sans air).

Notre configuration expérimentale s'est avérée très bien adaptée pour la caractérisation du silicium puisque l'ajustement entre le modèle et l'expérience a convergé sans problème. En revanche, nous avons rencontré des difficultés pour estimer la conductivité thermique du tapis de nanotubes de carbone. Pour remédier à ce problème, il serait intéressant de procéder à de nouvelles expériences en remplaçant le film métallique de titane par une couche de tungstène (ayant une diffusivité plus importante) de même épaisseur. Afin d'accroître la profondeur de pénétration de l'onde thermique pour qu'elle atteigne les nanotubes, on pourait également utiliser une impulsion laser plus longue. La troisième amélioration serait la densification de la surface de la couche métallique : comme nous avons vu précédemment dans ce chapitre, déposées sur les NTCs les couches minces métalliques dont l'épaisseur est inférieure à 600 nm ne constituent pas une couche dense. Par conséquent, la fiabilité des mesures réalisées sur ce type d'échantillon est discutable. Pour densifier la couche, on la fond avec un laser et en se resolidi-

fiant, elle devient plus dense et plus homogène. Ces deux dernières améliorations sont actuellement en cours de réalisation.

Conclusion

L'objectif principal du travail accompli au cours de cette thèse concernait la mise au point d'une technique fiable pour l'étude thermophysique de divers matériaux (métaux, oxydes, couches minces, surfaces nanostructurées) en interaction avec une source laser en régime pulsé à l'échelle de la nanoseconde. Après avoir présenté le cadre bibliographique des méthodes d'investigation expérimentale associées aux phénomènes induits par ce type d'interaction, nous avons mené à bien le travail de conception et de mise au point d'un dispositif expérimental autorisant des études résolues en temps.

Parmi les différentes méthodes d'investigation des propriétés thermophysiques des matériaux et plus particulièrement des couches minces, notre étude bibliographique a montré que les méthodes photothermiques pulsées ainsi que la technique dite "pompe-sonde" sont largement adaptées pour ces applications. En particulier, nous avons mis en œuvre deux techniques d'analyse qui peuvent être utilisées séparément ou couplées: la réflectivité résolue en temps (RRT) et la pyrométrie infrarouge rapide (PIR).

Nous avons ainsi commencé par optimiser l'architecture du dispositif expérimental développé au cours de la thèse de J. Martan [93], qui contenait uniquement un porte-substrat mono-cible. Nous avons particulièrement travaillé sur la réalisation d'une cellule hémisphérique d'intégration du rayonnement lumineux émis ou diffusé par la surface de l'échantillon analysé. Cette cellule présente un double avantage: la possibilité de réaliser les analyses sous vide ou sous atmosphère contrôlée, ainsi que l'amplification du signal IR détecté par le photodétecteur HgCdTe. Ce phénomène d'amplification bien que connu avec des lois déjà établies pour l'émissivité apparente, a été validé expérimentalement avec un échantillon d'aluminium. Nous avons également constaté que l'utilisation d'une fluence laser

trop importante modifie la surface de l'échantillon irradié ce qui peut être problématique lorsque l'on souhaite caractériser un matériau.

La méthode de RRT nous a permis de suivre les modifications de l'état de surface d'une couche mince lors de sa relaxation en température. Ces changements apparaissent à intervalles de temps réguliers au cours du refroidissement de la surface de l'échantillon et sont imputables au phénomène de *ripples*. La fréquence et l'amplitude des oscillations du signal recueilli par la RRT dépendent clairement de l'épaisseur de la couche. Nous avons néanmoins observé deux seuils pour ce phénomène d'oscillation : si la couche est trop fine (50 nm) il n'y a pas d'oscillations, et à mesure que l'épaisseur de la couche augmente, l'amplitude et la fréquence des oscillations se stabilisent.

Cette méthode nous a également permis de mettre en évidence d'autres phénomènes induits par l'interaction laser-matière tels que la fusion, l'évaporation et l'ablation de la surface de l'échantillon. Ces observations directes (temps et seuil de fusion, seuil d'ablation, ...) en régime dynamique pourrait conduire à une meilleure maîtrise des procédés lasers associant ces phénomènes (recristallisation, découpe, traitement de surface,...) lorsque un tel diagnostic est intégré dans le contrôle du procédé. En outre, cette méthode a été utilisée afin de détecter l'apparition d'un plasma initié dans l'air par le laser UV pompe ($1500\,mJ.cm^{-2}$). Pour les procédés de traitement par laser pour lesquels ce phénomène n'est pas souhaité, la méthode RRT permet de détecter le seuil d'apparition d'un plasma d'air dans le but de l'éviter.

Par ailleurs, nous avons montré qu'à plus faible fluence laser ($50\,à\,200\,mJ.cm^{-2}$), la technique PIR constitue une approche originale pour la caractérisation des propriétés thermophysiques de surfaces nanostructurées. Dans le cas particulier de l'étude du silicium poreux et des nanotubes de carbone, elle consiste à recouvrir l'échantillon analysé par une couche mince métallique. Cette couche absorbante dans l'UV est ensuite irradiée par une impulsion laser KrF ($\lambda = 248\,nm$) pendant une trentaine de nanosecondes ce qui conduit à la formation d'une source thermique confinée en surface. Le chauffage de la surface produit l'établissement d'un gradient de température et l'onde thermique se propage alors vers le coeur de l'échantillon que l'on souhaite caractériser. La détermination des paramètres thermophysiques (conductivité thermique et capacité calorifique volumique) est alors

obtenue en ajustant un modèle analytique sur la mesure de l'évolution temporelle de la température de la surface. Cette mesure est obtenue en utilisant un capteur IR [HgCdTe, 100 MHz, 1-12 µm, 3 ns] préalablement étalonné en température pour chaque échantillon considéré. En utilisant un algorithme semi-automatique qui ajuste le modèle par rapport à l'expérience, nous avons été en mesure de déterminer la conductivité thermique et la capacité calorifique volumique des échantillons de silicium poreux et de tapis de nanotubes de carbone. Les valeurs obtenues pour la conductivité thermique du silicium macro et mésoporeux (respectivement $73 \, et \, 60 \, W.m^{-1}.K^{-1}$) sont largement supérieures aux résultats trouvés dans la littérature ($2 - 7 \, W.m^{-1}.K^{-1}$), différence qui peut être attribuée au procédé de mise en forme du matériau et à sa morphologie (porosité, rugosité et taille des pores). En revanche, la valeur de la conductivité thermique des nanotubes de carbone ($200 \, W.m^{-1}.K^{-1}$) est en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres équipes en utilisant des techniques d'analyse différentes ($200 - 300 \, W.m^{-1}.K^{-1}$).

En résumé, le tableau 5.9 ci-dessous rappelle les différents phénomènes physiques caractéristiques de l'interaction laser-matière à l'échelle de la nanoseconde qui sont détectables en utilisant notre dispositif expérimental :

	RRT	PIR
Chauffage de la surface	√	√
Photoluminescence		√
Ripples	√	
Fusion	√	√*
Évaporation	√	
Ablation	√*	√*
Claquage dans l'air	√	

Table 5.9: Phénomènes physiques détectables par RRT et/ou PIR
**D'après les travaux de Jiřì Martan*

Enfin pour améliorer notre méthode de caractérisation des propriétés thermophysiques, deux orientations complémentaires sont envisageables :

1. améliorer les propriétés des couches métalliques d'absorption (UV) : la procédure d'optimisation du modèle théorique nécessite la connaissance des propriétés thermiques de la couche mince. Pour cela, il pourrait être intéressant d'augmenter l'épaisseur de la couche mince déposée sur le matériau afin

que ses propriétés thermophysiques tendent vers celles du matériau massif. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que l'onde thermique doit atteindre l'échantillon à analyser si on veut le caractériser convenablement. Il serait donc nécessaire d'utiliser un matériau de revêtement ayant une très bonne diffusivité thermique comme le tungstène ($d_W = 0,65.10^{-4}\, m^2.s^{-1}$) ;

2. modifier la durée de l'impulsion laser : l'augmentation du temps d'interaction permet en effet d'améliorer la profondeur de pénétration de l'onde thermique. Pour cela, une modification du dispositif expérimental est nécessaire. Le couplage de deux lasers KrF est en cours de réalisation au laboratoire. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux laser est de 3 m ce qui représente un décalage temporel entre les deux impulsions de 10 ns au niveau de l'échantillon. L'étalement temporel de l'impulsion totale est contrôlé en déclenchant le second laser avec un retard compris entre 10 et 20 ns après le premier. Les deux impulsions laser sont ensuite focalisées pour être superposées spatialement et temporellement sur l'échantillon. La figure 5.27 montre la superposition théorique avec un temps d'interaction total de 49 ns.

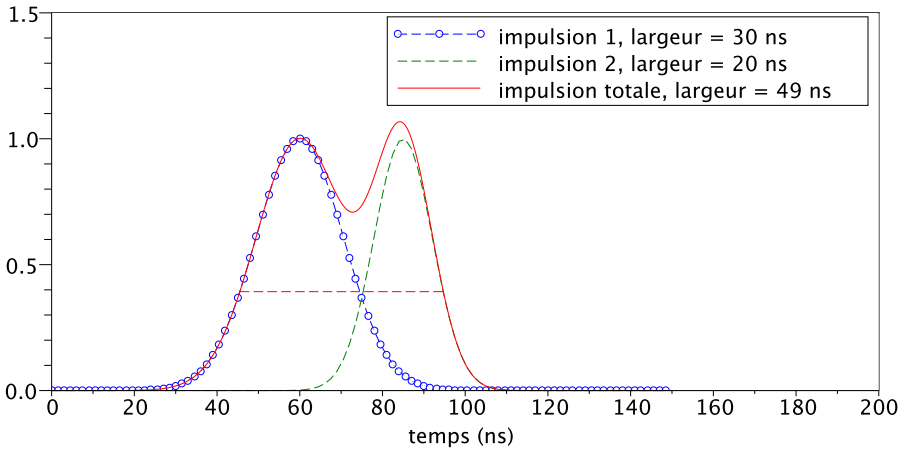


FIG. 5.27: Signal théorique de superposition temporelle des deux impulsions laser (KrF)

En réalisant une telle expérience, nous avons obtenu un temps d'interaction de $50 \pm 3\, ns$. Nous représentons ce résultat dans la figure 5.28. Cette expérience a permis d'accroître la profondeur de pénétration de l'onde thermique de presque 30%. Ce dispositif permettrait de sonder l'extrême surface des tapis de NTCs recouverts d'une couche de 600 nm de titane (typiquement la

profondeur de pénétration de l'onde thermique passe de 550 nm à 700 nm). La variation de la forme de l'impulsion laser n'a pas d'importance pour notre diagnostic car le code que nous utilisons permet de prendre en compte sa distribution temporelle réelle.

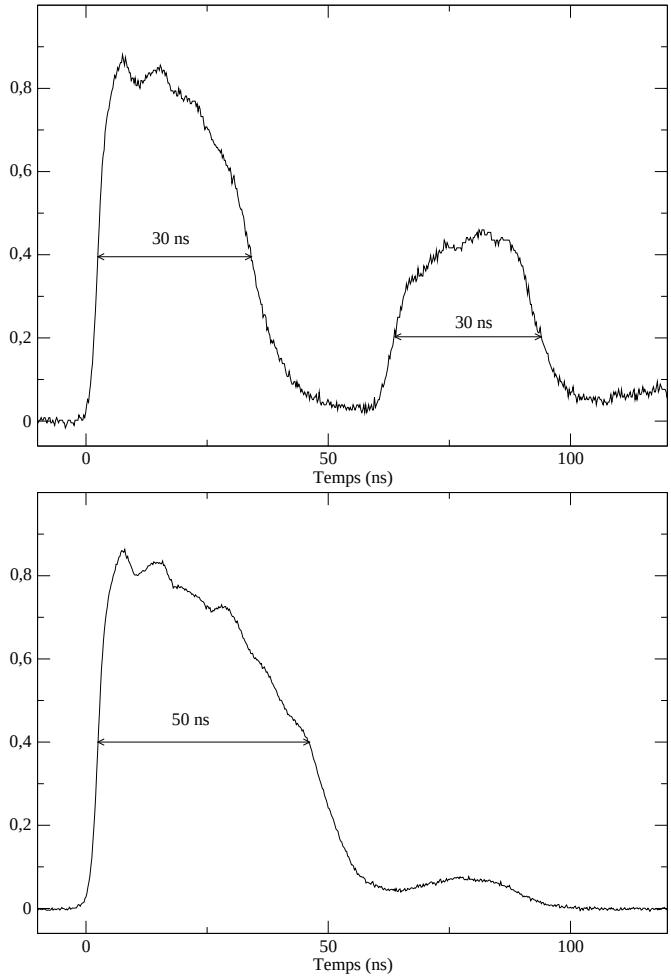


FIG. 5.28: Superposition temporelle des deux impulsions laser (KrF) décalées

En parallèle de ces travaux expérimentaux, un travail de modélisation de la diffusion thermique dans ces structures poreuses (nanotubes de carbone – nanofibres de carbone et silicium poreux) sera réalisé en collaboration avec le CEA le Ripault. Ces études menées sur les propriétés thermophysiques sont motivées par

des projets en cours au laboratoire GREMI. Nous indiquons que les échantillons de Si poreux nous ont été fournis par ST Microelectronics et le laboratoire LMP,

dans le cadre du projet NANOTHERM (APR région Centre). Les échantillons de NTC, bien que réalisés au laboratoire GREMI font également partie d'un travail de thèse CIFRE réalisée entre le GREMI et ST Microelectronics. Les techniques

d'analyse développées dans le cadre de cette thèse seront utilisées au cours d'un autre projet [APR Electrolyte] pour caractériser des couches minces d'oxydes complexes nanostructurées entrant dans la réalisation de piles à combustible. En effet, la diminution de la température de fonctionnement des piles à combustibles (SOFC) a pour conséquence d'augmenter leur durée de vie. Pour cela, une couche mince de zircone yttriée est déposée sur l'électrode-anode commerciale de la pile par pulvérisation magnétron réactive (PVD) ou par ablation laser (PLD).

Un travail de caractérisation thermique *in situ* (par la méthode PIR), sera réalisé sur ces couches minces dans le but d'identifier les propriétés de diffusion thermique à l'intérieur de la structure et d'évaluer ainsi les transferts de chaleur induits lors du fonctionnement de la pile. Ce diagnostic permettra de valider l'intérêt des techniques de pulvérisation magnétron et d'ablation laser pour la synthèse de SOFC en couches minces.

Bibliographie

[1] Gedvilas, M., Voisiat, B., Raciukaitis, G. & Regelskis, K. Self-organization of thin metal films by irradiation with nanosecond laser pulses. *Applied Surface Science* **255**, 9826 – 9829 (2009). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4W4CWFW-12/2/e0171c9c12adffa8d06c6ca310ea660a`. Proceedings of the Sixth International Conference onPhoto-Excited Processes and Applications(6-ICPEPA). vii, 21, 23, 28, 62

[2] von Allmen, M. *Laser-Beam Interactions with Materials* (1987). 7

[3] Wolfe, W. *Introduction to Radiometry* (SPIE-The International Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1998). 7

[4] Bauerle, D. *Laser processing and chemistry* (1995). 7, 12, 21, 75, 92, 93, 94

[5] Elias, M. & Lafait, J. *La couleur - Lumière, vision et matériaux* (2006). URL `http://www.decitre.fr/livres/La-couleur.aspx/9782701141923`. 10

[6] Mie, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annals of Physics* **25**, 377–445 (1908). 11

[7] Stenzel, O. *The Physics of Thin Film Optical Spectra* (Surface Science, 2005). 13, 83

[8] D.Billerey. *Transmission de la chaleur-Rayonnement.* 14

[9] Fox, A. M. *Optical Properties of Solids* (Hardback, 2001). URL `http://ukcatalogue.oup.com/product/9780198506133.do`. Chap1. 16

[10] Halliday, D., Eggleston, J. & Durose, K. A study of the depth dependence of photoluminescence from thin film cds/cdte solar cells using bevel etched samples. *Thin Solid Films* **322**, 314–318 (1998). 17

[11] Louh, R. F., Chang, A. C., Wang, R. & Hsiao, C. Photoluminescence response and particle size control of cdse quantum dots by wet chemical synthesis for biomedical applications. *Advances in Science and Technology* **57**, 37–43 (2008). URL `http://www.scientific.net/AST.57.37`. 17

[12] de Sousa, D. F. *et al.* Er3+ :yb3+ codoped lead fluoroindogallate glasses for mid infrared and upconversion applications. *Journal Of Applied Physics* **85**, 2502–2507 (1999). 17

[13] Fourier, J. Mémoire sur la propagation de la chaleur dans les corps solides. *Nouveau Bulletin des sciences par la Société philomathique de Paris* **6**, 112–116 (1808). URL `http://pagesperso-orange.fr/alta.mathematica/fourier1807.html`. 17

[14] Touloukian, Y. S. *Thermophysical Properties of Matter Thermal Conductivity* (John Wiley and Sons Ltd, 1971). 19, 53

[15] Tokarev, V. N. & Kaplan, A. F. H. An analytical modeling of time dependent pulsed laser melting. *J. Appl. Phys.* **86**, 2836–2850 (1999). URL `http://jap.aip.org/japiau/v86/i5/p2836_s1`. 19, 20

[16] applications in materials processing, L. (ed.). *Reflectance changes of metals during laser irradiation*, Laser applications in materials processing (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1980). 19, 36

[17] Nowakowski, K. A. *Laser beam interaction with materials for microscale applications.* Ph.D. thesis, Worcester Polytechnic Institute (2005). 20

[18] Perry, N. *Etude et développement des flux solides en vue d'application en soudage ATIG appliqué au titane et ses alliages ainsi qu'aux aciers inoxydables.* Ph.D. thesis, Université de Nantes (2000). 20

[19] Basov, N. & Krokhin, O. *Soviet Physics JETP* **19**, 123 (1964). Prise de la these de Olivier Pons Y Moll. 21

[20] Birnbaum, M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *J. Appl. Phys.* **36**, 3688–3690 (1965). 21

[21] Schaeferling, M. *et al.* Application of self-assembly techniques in the design of biocompatible protein microarray surfaces. *Electrophoresis* **23**, 3105–3097 (2002). 21

[22] Richard, C., Balavoine, F., Schultz, P., Ebbesen, T. W. & Mioskowski, C. Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. *Science* **300**, 775–778 (2003). 21

[23] Skomski, R. Nanomagnetics. *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, R841–R896 (2003). 21, 27

[24] Slepicka, P., Rebollar, E., Heitz, J. & SvorciK, V. Gold coatings on polyethyleneterephthalate nano-patterned by f2 laser irradiation. *Applied Surface Science* **254**, 3585–3590 (2008). 21, 27

[25] Trtica, M. *et al.* Periodic surface structures on crystalline silicon created by 532 nm picosecond nd :yag laser pulses. *Applied Surface Science* **245**, 1377–1381 (2007). 21, 22

[26] Maracas, G. N., Harris, G. L., Lee, C. A. & McFarlane, R. A. On the origin of periodic surface structure of laserannealed semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **33**, 453–455 (1978). 21

[27] Regelskis, K., Raciukaitis, G. & Gedvilas, M. Ripple formation in the chromium thin film during laser ablation. *Applied Surface Science* **253**, 6584–6587 (2007). 22

[28] Emmony, D. C., Howson, R. P. & Willis, L. J. Laser mirror damage in germanium at 10.6 micomter. *Appl. Phys. Lett.* **23**, 598–600 (1973). 22

[29] Hu, J., Guo, H. & Tsai, H. Weld pool dynamics and the formation of ripples in 3d gas metal arc welding. *nternational Journal of Heat and Mass Transfer* **51**, 2537–2552 (2008). 22

[30] Siegel, J., Ettrich, K., Welsch, E. & Matthias, E. *Appl.Phys A :Mater.Sci.Process* **64**, 213 (1997). 22

[31] Hubert, C. *Processus de mogration moléculaire photo-induite en milieu polymère. Application à la réalisation de nanostructures organisées optiquement.* Ph.D. thesis, Université Paris XI (2003). 22

[32] E. Guyon, L. P., J.P. Hulin. *Hydrodynamique physique* (Savoirs Actuels, 2001). 22

[33] Lasagni, A., Manzoni, A. & Mücklich, F. Micro/nano fabrication of periodic hierarchical structures by multi-pulsed laser interference structuring. *Advanced Engineering Materials* **9**, 872–875 (2007). 22

[34] Pedraza, A. J., Guan, Y. F., Fowlkes, J. D., & Smith, D. A. Nanostructures produced by ultraviolet laser irradiation of silicon. i. rippled structures. *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 2823–2836 (2004). 22

[35] Carter, G. & Vishnyakov, V. Roughening and ripple instabilities on ion-bombarded si. *Phys. Rev. B* **54**, 17647–17653 (1996). 23

[36] Jiang, Z. X. & Alkemade, P. F. A. The complex formation of ripples during depth profiling of si with low energy, grazing oxygen beams. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 315–318 (1998). 23

[37] Chason, E., Mayer, T. M., Kellerman, B. K., McIlroy, D. T. & Howard, A. J. Roughening instability and evolution of the ge surface during ion sputtering. *Phys. Rev. Lett. 72,* **72**, 3040–3043 (1994). 23

[38] Rusponi, S. S., Boragno, C. & Valbusa, U. Ripple structure on ag(110) surface induced by ion sputtering. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2795–2798 (1997). 23

[39] Wagner, R., Gottmann, J., Horn, A. & Creutz, E. subwavelenth ripple formation induced by tightly induced femtosecond lase pulses. *Appl Surf Sci* **252**, 8576–8585 (2006). 23

[40] Reif, J., Costache, F. & Bestehorn, M. *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, chap. Self-Organized Surface Nanostructuring by Femtosecond Laer Processing, 275–290 (Elsevier, 2006). 23, 62

[41] Guillermin, M., Garrelie, F., Sanner, N., Audouard, E. & Soder, H. Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation. *Applied Surface Science* **253**, 8075 – 8079 (2007). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4N4J2VH-Y/2/ec03befc43403a0a37a8a87d5d737488`. Photon-Assisted Synthesis and Processing of Functional Materials - E-MRS-H Symposium. 23, 62

[42] Fabbro, R. Melt pool and keyhole behaviour analysis for deep penetration laser welding. *J Phys D : Applied Physics* **43**, 445501 (2010). 25

[43] spectroscopy characterization of polycrystalline silicon films fabricated by excimer laser crystallization, M.-R. Chil-chyuan kuo. *Optics and Lasers in Engineering* **47**, 612–616 (2009). 25

[44] Patzner, P., Osipov, A. V. & Hess, P. Real-time analysis of uv laser induced growth of ultrathin oxide films on silicon by spectroscopic ellipsometry. *Applied Surface Science* **247**, 204–210 (2005). 25

[45] Abdellaoui, T., Daoudi, M., Bardaoui, A. & Chtourou, R. Study of n+ type porous gaas by photoluminescence spectroscopy : Effect of the etching time on the deep levels. *Applied Surface Science* **256**, 5946–5951 (2010). 26

[46] Kanoun, A., Jaba, N. & Brenier, A. Time-resolved up-converted luminescence in er3-doped teo2-zno glass. *Optical Materials* **26**, 79–83 (2004). 26

[47] Willis, D. A. & Xu, X. Heat transfer and phase change during picosecond laser ablation of nickel. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **45**, 3911 – 3918 (2002). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3H-45KSPT4-5/2/4a38dbd2e59e5d73d32e92cdf0f90a40`. 27

[48] Yilbas, B. S. & Kalyon, M. Analytical solution for pulsed laser heating process : convective boundary condition case. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **45**, 1571 – 1582 (2002). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3H-44XVGS5-K/2/b0e922881e967caece9414d4a0bfe485`. 27

[49] Young, J. F., Preston, J. S., Sipe, J. E. & Driel, H. M. V. Time resolved of laser induced periodic surface structure on germanium. *Physical Review B* **27**, 1424–1427 (1983). 28

[50] Hladik, J. *Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux* (1990). 28

[51] Cahill, D. Thermal. *Rev. Sci. Instrum conductivity measurement from 30 to 750K : the 3 omega method* **61**, 802–808 (1990). 29

[52] Cahill, D., Fischer, H., Klitsner, T., Swartz, E. & Pohl, R. Thermal conductivity of thin film : measurements and understanding. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1259–1269 (1989). 30

[53] Krapez, J.-C. *Mesure de l'effusivité thermique* (Techniques de l'ingénieur, 2007). 31, 32

[54] Delmas, A., Buchlin, J.-M., Maoult, Y. L., Sentenac, T. & Orteu, J.-J. Mesure de température et de déformation à hautes températures par caméra proche ir et/ou ir : problème de l'effet mirage. In *11ème Colloque Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie* (2010). 31

[55] Parker, W. J., Jenkins, R. J., c. P. Butler & Abbott, G. L. Flash method of determining themal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *Journal Of Applied Physics* **32** (1961). 32

[56] Mandelis, A. Photothermal applications to the thermal analysis of solids. *Journal of Thermal Analysis* **37**, 1065–1101 (1991). 32

[57] Tada, Y., Harada, M., Tanigaki, M. & Eguchi, W. Laser flash method for measuring thermal conductivity of liquids. application to molten salts. *Ind. Eng. Chem. Fundamen* **20**, 333–336 (1981). 32, 33

[58] Bosher, D., Deom, A. & Balageas, D. Caractérisation de dépôts microniques par la méthode photothermique impulsionnelle. In *Journée d'étude de la SFT sur la "Mesure et caratérisation thermiques des solides par méthodes intationnaires"* (ONERA, Paris, 1988). 32

[59] Gaal, P. S., Thermitus, M.-A. & Stroe, D. E. Thermal conductivity measurements using the flash method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **78**, 185–189 (2004). 34

[60] Francois, J. C., Chassain, G., Gravier, P., Pierrisnard, R. & Sigrist, M. Evolution avec la température de la réflectivité, de l'indice complexe et de la sélectivité spectrale du nitrure de zirconium. *Optics Communications* **57**, 59–63 (1986). 35

[61] Abid, R., Miserey, F. & Mezroua, F.-F. Effet de la température sur la réflectivité du silicium oxydé : détermination expérimentale de la sensibilité relative. *Journal de physique. III* **6**, 279–300 (1996). 35

[62] Grauby, S. *et al.* Comparison of thermoreflectance and scanning thermal microscopy for microelectronic device temperature variation imaging : Calibration and resolution issues. *Microelectronics Reliability* **48**, 204

– 211 (2008). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V47-4NWW6XJ-4/2/9aef76e0488f2af77a01465522fac064`. 35

[63] Battaglia, J.-L., Kusiak, A., Rossignol, C. & Chigarev, N. Thermal diffusivity of a metallic thin layer using the time-domain thermo reflectance technique. *Journal of Physics : Conference Series 92 (2007) 012083* **92**, 012083 (2007). 35

[64] Gellison, G., Lowndes, D., Mashburn, D. & Wood, R. Time resolved reflectivity measurements on silicon and germanuim using a pulsed excimer krf laser heating. *Physical Review B* **34**, 4 (1986). 35

[65] Paddock, C. A. & Eesley, G. L. Transient thermoreflectance from thin metal films. *J.ppl.phys* **60** (1986). 36

[66] Shimizu, Y., Ishii, J. & Baba, T. Reflectance thermometry for microscale metal thin films. *Jpn. J. Appl. Phys* **46**, 3117–3119 (2007). URL `http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/46/3117/`. 36

[67] Semmar, N., Tebib, M., Tesar, J., Puscas, N. & Amin-Chalhoub, E. Direct observation of phase transitions by time-resolved pyro/reflectometry of krf laser-irradiated metal oxides and metals. *Applied Surface Science* **255**, 5549–5552 (2009). 36

[68] Boneberg, J., Bischof, J. & Leiderer, P. Nanosecond time-resolved reflectivity determination of the melting of metals upon pulsed laser annealing. *Optics communications* **166**, 145–149 (2000). 36

[69] Wang, X. Y. & Downer, M. C. Femtosecond time-resolved reflectivity of hydrodynamically expanding metal surfaces. *Optics Letters* **17**, 1450 (1992). 36

[70] boneberg, J. & Leiderer, P. On the interpretation of time-rcsolved surface reflectivity measurements during the laser annealing of si thin film. *Physica status solidi A* **166**, 643–650 (1998). 36

[71] Ivlev, G. D. & Gatskevich, E. I. Liquid phase reflectivity under conditions of laser-induced silicon melting. *Semiconductors* **34**, 759–762 (2000). 36

[72] Corona-Organiche, E., López-Cruz, E., Vázquez-López, C. & Morales, J. E. The interferometric mirage effect method : The determination

of the thermal diffusivity of cdmnte. *Microelectronics Journal* **36**, 917 – 921 (2005). URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V44-4GR8RW1-2/2/d0d0382f37c61cf3d71076286fa0c48f. SLAFES - SLAFES XVI proceedings. 37

[73] Hurler, W., Pietralla, M. & Hammerschmidt, A. Determination of thermal properties of hydrogenated amorphous carbon films via mirage effect measurements. *Diamond and Related Materials* **4**, 954 – 957 (1995). URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWV-3YVMYDF-3D/2/77edb4a44eb949730c6b0c96af92b4b8. 37

[74] Saadallah, F., Attia, L., Abroug, S. & Yacoubi, N. Photothermal investigations of thermal and optical properties of liquids by mirage effect. *Sensors and Actuators A : Physical* **138**, 335 – 340 (2007). URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THG-4NWCDB7-4/2/89776bd93f7c101fc8f6d9cfddea56bb. 37

[75] Mazur, J. & Pustelny, B. A photoacoustic method of determining the thermal diffusivity with a reference sample. *Molecular and Quantum Acoustics* **28**, 195–202 (2007). URL http://ogpta.polsl.pl/mqa/files/28/pdf/195-202.pdf. 37

[76] Sheng, C. K., Yunus, W. M. M., Yunus, W. M. Z. W., Talib, Z. A. & Kassim, A. Characterization of thermal, optical and carrier transport properties of porous silicon using the photoacoustic technique. *Physica B : Condensed Matter* **403**, 2634 – 2638 (2008). URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-4RRNXRM-4/2/8a5afb50854f91a27c0c2a64f13347b9. 37

[77] González-T, M., Cruz-Orea, A., de L. Albor-A, M. & de L. Castillo-A, F. Thermal characterization and determination of recombination parameters in cdte films on glass substrates by using open photoacoustic cell technique. *Thin Solid Films* **480-481**, 358 – 361 (2005). URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TW0-4F490JX-7/2/8df3ac2cb1bf6aa84a44e5ba82c9b689. EMRS 2004. 37

[78] AN, V. & de IZARRA, C. Measurements of thermal conductivity of alu-

minum nanopowders by photoacoustic spectroscopy. In *ENS 2007* (2007). 37

[79] ZENINARI, V. *Spectrométrie photoacoustique. Application à la détection de gaz* (Technique de l'ingénieur, 2007). URL `http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-ti630/spectrometrie-photoacoustique-p2890/`. 38

[80] Baudinaud, V. & Autric, M. Interaction rayonnement laser-matière et applications potentielles des lasers à excimères. In *Annales de Physique, Colloque 1*, vol. 17 (1992). 41

[81] Guo, X. *et al.* Femtosecond laser-induced periodic surface structure on zno. *Materials Letters* **62**, 1769–1771 (2008). 62

[82] Baille, M., Laury, J.-C. & Baille, A. Influence du matériau de couverture sur les échanges énergétiques d'une serre : étude comparative verre normal-verre à faible émissivité. influence sur le microclimat interieur. *Agronomie* **3**, 203–206 (1983). 63

[83] Janotti, A. & de Walle, C. G. V. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics* **72**, 126501 (2009). 73

[84] Corni, F. *et al.* In-situ time-resolved reflectivity : a technique useful to investigate solid-state transformations. *Materials Science and Engineering B* **91-92**, 96 – 99 (2002). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXF-44XK66T-P/2/6fc3684cd32dc8e56f66233aa08e8558`. 73

[85] Rodriguez, J. A., Kuhn, M. & Hrbek, J. Interaction of silver, cesium, and zinc with alumina surfaces : Thermal desorption and photoemission studies. *J. Phys. Chem.* **100**, 18240–18248 (1996). 74

[86] Nicolas, G. & Autric, M. Production of a metallic thin film on aln surface by uv laser radiation. *Applied Surface Science* **109-110**, 477–481 (1997). 74

[87] Martan, J., Semmar, N. & Cibulka, O. Precise nanosecond time resolved infrared radiometry measurements of laser induced silicon phase change and melting front propagation. *Journal of Applied Physics* **103**, 084909 (2008). 74

[88] Mathé, E. L. *et al.* Excimer laser recrystallisation of amorphous si films characterized by grazing x-ray diffraction and optical reflectivity. *Applied Surface Science* **43**, 142–149 (1989). 75

[89] Vervisch, V. *et al.* Laser activation of ultra shallow junctions (usj) doped by plasma immertion ion implantation (piii). *Applied Surface Science* **255**, 5647–5650 (2009). 75, 77

[90] Dragnea, B. & Bourguignon, B. Photoinduced effects in uv laser melting of si in uhv. *Physical Review Letters* **82**, 3085–3088 (1999). 75, 77

[91] Martan, J., Cibulka, O. & Semmar, N. Nanosecond pulse laser melting investigation by ir radiometry and reflection-based methods. *Applied Surface Science* **253**, 1170–1177 (2006). 75

[92] Fortunato, G. *et al.* Fabrication of ultra-shallow junctions with high electrical activation by excimer laser annealing. *Materials Science in Semiconductor Processing* **4**, 417–423 (2001). 77

[93] Martan, J. *Thermo-Kinetic model of laser-material interaction in the form of criteria equations.* Ph.D. thesis, Zapadoceska univerzita v Plzni, Ecole polytechnique Orléans (2005). 79, 90, 125

[94] Amodeo, T. *et al.* Manufactured nanoparticle detection using laser-induced breakdown spectroscopy (libs). In *NanoSafe* (2008). 79

[95] Perez-Tijerina, E. Density and temperature maps of an aluminium plasma produced by laser ablation. *Revista Mexicana De Fisica* **51**, 153–156 (2005). 79

[96] Martan, J., Semmar, N., Boulmer-Leborgne, C., Platin, P. & Menn, E. L. Thermal characterization of tungsten thin films by pulsed photothermal radiometry. *Nanoscale and Microscale Thermophysical engineering* (2006). 83, 97

[97] Martan, J., Semmar, N., Leborgne, C., Menn, E. L. & Mathias, J. Thermal properties characterization of conductive thin films and surfaces by pulsed lasers. *Applied Surface Science* **247**, 57–63 (2005). 83, 96

[98] Martan, J., Semmar, N., Leborgne, C., Menn, E. L. & J Mathias, J. Thermal characterization of metallis thin films using photothermal method based on

nanosecond pulsed laser. In *Proc of 10th International IEEE Workshop on Thermal Investigations of ICs and systems (Therminic)* (2004). 83

[99] Balageas, D. L., Krapez, J. C. & Cielo, P. Pulsed photothermal modeling of layered materials. *Journal of Applied Physics* **59**, 348–357 (1986). 84, 85, 86, 89, 97, 105

[100] Gonzo, E. E. Estimating correlations for the effective thermal conductivity of granular materials. *Chemical Engineering Journal* **90**, 299 – 302 (2002). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFJ-46VJX6T-2/2/e062c5a0c36e16291d1466ff1bc87e4c`. 95

[101] Filali, M. *Conductivité thermique apparente des milieux granulaires soumis à des contraintes mécaniques : modélisation et mesures.* Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006). 95

[102] Martan, J., Semmar, N. & Leborgne, C. B. Ir radiometry optical system view factor and its application to emissivity investigations of solid an liquid phases. *International Journal of Thermophysics* **28**, 1342–1352 (2007). 96

[103] Amin-Chalhoub, E. *et al.* Étude comparative des propriétés thermophysiques du silicium microporeux et silicium cristallin. In *Congrès Français de Thermique- Energie et Transport Durables*, vol. 2 (2010). 97

[104] Yakobson, B. I., Brabec, C. J. & Bernholc, J. Nanomechanics of carbon tubes : Instabilities beyond linear response. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511–2514 (1996). 97

[105] Dianoux, R. *Injection et detection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie a Force Atomique.* Ph.D. thesis, l'Universite Joseph Fourier - Grenoble 1 (2004). URL `tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/78/80/PDF/tel-00008831.pdf`. 97

[106] Tu, Z.-c. & Ou-Yang, Z.-c. Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective young's moduli dependent on layer number. *Phys. Rev. B* **65**, 233407 (2002). 97

[107] Che, J., Cagin, T. & III, W. A. G. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology* **11**, 65 (2000). URL `http://stacks.iop.org/0957-4484/11/i=2/a=305`. 97, 122

[108] Kim, Y.-H. & Chang, K. J. Subband mixing rules in circumferentially perturbed carbon nanotubes : Effects of transverse electric fields. *Phys. Rev. B* **64**, 153404 (2001). 98

[109] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Tunneling conductance of connected carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **53**, 2044–2050 (1996). 98

[110] Fischer, J. E. *et al.* Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* **55**, R4921–R4924 (1997). 98

[111] BERNARD, C. *Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules.* Ph.D. thesis, UNIVERSITÉ BORDEAUX 1 (2007). 98

[112] Naeemi, A. & Meindl, J. Performance modeling for single- and multiwall carbon nanotubes as signal and power interconnects in gigascale systems. *Electron Devices, IEEE* **55**, 2574–2582 (2008). 98

[113] Hamadeh, H., Naddaf, M. & Jazmati, A. Near infrared photoluminescence properties of porous silicon prepared under the influence of light illumination. *J. Phys. D : Appl. Phys* **41**, 245108 (5pp) (2008). 100

[114] Wong, H., Filip, V., Won, C. & Chung, P. Silicon integrated photonics begins to revolutionize. *Microelectronics Reliability* **47**, 1–10 (2007). 100

[115] Fauchet, P. M. Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. *Journal of Luminescence* **70**, 294–309 (1996). 100

[116] Guillermain, E. *Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux : Technologie et application à la bio-détection.* Ph.D. thesis, L'Institut des Nanotechnologies de Lyon (2007). 100

[117] Lysenko, V. *et al.* Oxidized porous silicon : a new approach in support thermal isolation of thermopile-based biosensors. *Sensors and Actuators A* **67**, 205–210 (1998). 100

[118] Kaltsas, G. & Nassiopoulou, A. Novel c-mos compatible monolithic silicon gas flow sensor with porous silicon thermal isolation. *Sensors and Actuators* **76**, 133–138 (1999). 100

[119] Ziouche, K., Yala, M., Hafar, M., Godts, P. & Leclerq, D. In *ongrès Français de Thermique, SFT 2006* (2006). 100

[120] Dussart, R. *et al.* The passivation layer formation in the cryo-etching plasma process. *Microelectronic Engineering* **84**, 1128 – 1131 (2007). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V0W-4MXBF7S-G/2/ea3fe7e86a83636371a55810b7d14f69`. Proceedings of the 32nd International Conference on Micro- and Nano-Engineering. 100

[121] Gautier, G., Leduc, P., Semai, J. & Ventura, L. Thick microporous silicon isolation layers for integrated rf inductors. *physica status solidi (c)* **5**, 3667–3670 (2008). 100

[122] Wolf, A. & Brendel, R. Thermal conductivity of sintered porous silicon films. *Thin Solid Films* **513**, 385–390 (2006). 100, 119, 122

[123] Randrianalisoa, J. & Baillis, D. In *Thermique des Nanosystèmes et Nanomatériaux ESPCI* (2007). 100

[124] Bernini, U., Maddalena, P., Massera, E. & Ramaglia, A. Thermal characterization of porous silicon via thermal wave interferometry. *Optics Communications* **168**, 305–314 (1999). 100, 119, 122

[125] *Rensselaer Polytechnic Institute, "Refractive index and extinction coefficient of materials", 2004, E.F.Schubert. consulté le 1 octobre 2010.* URL `http://www.rpi.edu/~schubert/Educational-resources/Materials-Refractive-index-and-extinction-coefficient.pdf`. 104

[126] Larrabee, R. D. The spectral emissivity and optical properties of tungsten. Tech. Rep., Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute Of Technology, Cambrigde, Massachusetts (1957). 106

[127] MICHELS, W. C. & WILFORD, S. The physical properties of titanium. i. emissivity and resistivity of the commercial metal. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **20**, 1223–1226 (1949). 106

[128] Gervais, F. Optical conductivity of oxides. *Materials Science and Engineering : R : Reports* **39**, 29 – 92 (2002). URL `http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXH-46MSW2F-3/2/4f83e68712cdfba9c208d3a82b2bb9f9`. 108

[129] Ledoux, G. *Etude de la photoluminescence du siliciul nanocristallin : application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue.* Ph.D. thesis, Ecole Centrale De Lyon (1999). 120

[130] Hone, J. *et al.* Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Appl. Phys. A* **74**, 339–343 (2002). 121, 122

[131] Berber, S., Kwon, Y.-K. & Tomanek, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **84**, 4613–4616 (2000). 122

[132] Tong, T., Zhao, Y., Delzeit, L., Kashani, A. & Meyyappan, M. Dense vertically aligned multiwalled carbonnanotube arrays as thermal interface materials. *IEEE Transactions On Components and Packaging Technologies* **30**, 1 (2007). 122

Eliane AMIN-CHALHOUB

Etude des processus thermophysiques en régime d'interaction laser/matière nanoseconde par pyro/réflectométrie rapide

Face au développement actuel des nanotechnologies, l'étude et la caractérisation des propriétés thermiques des couches minces et des nanomatériaux devient nécessaire pour le développement et la qualité des nouvelles technologies. Notre système expérimental a été conçu et mis en œuvre dans le but d'étudier les différents phénomènes qui régissent l'interaction matière/laser nanoseconde en temps réel. Ce système est composé de deux méthodes optiques complémentaires : la réflectivité résolue en temps RRT et la pyrométrie infrarouge rapide PIR. Nous avons montré dans un premier temps la possibilité d'étudier en temps réel les modifications de l'état de surface d'une couche mince métallique déposée sur un substrat isolant, le phénomène de photoluminescence ainsi que la cinétique de fusion/resolidification et celle de l'ablation. De plus, nous présenterons une méthode originale afin de déterminer les propriétés thermiques (la capacité calorifique volumique et la conductivité thermique) des surfaces nanostructurées. L'analyse nécessite une préparation de l'échantillon ainsi que l'utilisation d'un modèle théorique éprouvé que l'on ajuste avec un algorithme d'optimisation sur nos relevés expérimentaux.

Mots clés : propriétés thermophysiques, nanomatériaux, diagnostic thermique résolu en temps, interaction laser-matière, diagnostic en temps réel de la réflectivité de surface

Fast pyro/reflectometry study of thermophysical processus induced by nanosecond laser/material interaction

The recent development of nanotechnology has made the study and the characterisation of thermal properties of thin films and nanomaterials very important for the development and the quality of new technologies. Our experimental setup is designed and built in order to study different phenomena, in real time, that arise while the interaction of a laser with materials at the nanosecond scale. This system is composed of two complementary optical diagnostics, the time resolved reflectivity and the fast infrared pyrometry. First, we have shown the ability to study in real time the surface structural changes in the case of a thin metal layer deposited on an insulating substrate, the phenomenon of photoluminescence and the kinetics of melting/resolidification and also the ablation. In addition, we present a novel method in order to determine the thermal properties (volumetric heat capacity and thermal conductivity) of nanostructured surfaces. The analysis is based on the use of a prooven theoretical model that is adjusted with an optimisation algorithm on our experimental measurements.

Keyword : thermophysical properties, nanomaterials, time resolved thermal diagnostic, laser-material interaction, real time surface reflectivity diagnostic

GREMI - université d'Orléans