



HAL
open science

Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermoréfectance pompe-sonde asynchrone: Application à l'étude du transport des phonons dans les super-réseaux

Gilles Pernot

► **To cite this version:**

Gilles Pernot. Identification de propriétés thermiques et spectroscopie térahertz de nanostructures par thermoréfectance pompe-sonde asynchrone: Application à l'étude du transport des phonons dans les super-réseaux. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Bordeaux, 2010. Français. NNT: . tel-01535965

HAL Id: tel-01535965

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01535965v1>

Submitted on 9 Jun 2017

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

PAR **Gilles PERNOT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASER, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

**IDENTIFICATION DE PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET SPECTROSCOPIE
TÉRAHERTZ DE NANOSTRUCTURES PAR THERMORÉFLECTANCE POMPE-
SONDE ASYNCHRONE :
APPLICATION À L'ÉTUDE DU TRANSPORT DES PHONONS DANS LES SUPER-
RÉSEAUX**

Soutenu le 26 Janvier 2010

Après avis de :

M. Karl JOULAIN	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Gilles TESSIER	Maître de conférences, ESPCI - Paris	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Lionel CANIONI	Professeur, Université de Bordeaux 1	Président
M. Olivier BOURGEOIS	Chargé de Recherche au CNRS, Institut Néel - Grenoble	
M. Rachid MALTI	Maître de conférences, Université de Bordeaux 1	
M. Stefan DILHAIRE	Professeur, Université de Bordeaux 1	Directeur de thèse

À toute ma Famille,

À ma Nelou

À mes Parents

REMERCIEMENTS

En parcourant les thèses de mes prédécesseurs, je me suis souvent interrogé sur l'état d'esprit dans lequel sont écrits les remerciements. Est-ce juste un passage obligé, un exercice imposé ou est-ce tout simplement sincère ?

La réponse à cette question n'apparaît qu'après être passé par le long et douloureux exercice de la rédaction suivi de la soutenance. Et je comprends maintenant que les remerciements ne peuvent être que profondément sincères (en tout cas pour des personnes normalement constituées).

C'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Karl Joulain et Gilles Tessier pour m'avoir fait l'honneur de rapporter mon manuscrit. Ainsi que Messieurs Lionel Canioni, Olivier Bourgeois et Rachid Malti d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également Messieurs Fabrice Vallée, Jean-Marie Turlet et Éric Freysz, directeurs successifs du CPMOH, pour la confiance qu'ils m'ont accordés en m'accueillant dans le laboratoire.

Je remercie également tous les membres du CPMOH (Laurence, Laurette, Jacky, Sandra, m'sieur Eddy...) pour leur gentillesse et leur disponibilité pendant toutes ces années.

Je remercie Monsieur Ali Shakouri pour sa vision claire des sciences, pour nos discussions enrichissantes et pour me permettre de continuer mes travaux au sein de son groupe. Je remercie également Messieurs Natalio Mingo et Armando Rastelli pour leurs efforts dans la production du « Nature Materials ».

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Stefan Dilhaire pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans son groupe. Les mots ne suffisent pas à traduire la patience et l'enthousiasme dont il a fait preuve à mon égard. Je ne compte plus les fois où rentrant dans son bureau démoralisé et ne sachant pas « comment m'en tirer », j'en ressortais plus énergique et déterminé que jamais.

Les années de thèse sont synonymes de rencontres et d'échanges aussi hétéroclites qu'enrichissants à tous points de vue. C'est pour cela que je tiens à remercier tous les membres permanents ou temporaires du groupe. Hiérarchie oblige, je remercie d'abord Monsieur Wilfried Claeys pour avoir trouvé le financement nécessaire à la réalisation de ma thèse. Monsieur Stéphane Grauby pour sa gentillesse et sa disponibilité (je souhaite que le petit Romain hérite de toutes les qualités de son papa). Monsieur Jean-Michel Rampnoux (grand Maître de l'optique, de l'électronique, de l'informatique, en fait on ne compte plus tous les domaines où il est passé Maître) pour tous ses précieux conseils dans tous ces domaines.

Je dédie également ce manuscrit à tous les thésards du groupe qui m'ont précédé (et à ceux à venir) et avec qui j'ai passé d'excellents moments tant sur le plan professionnel que personnel. À Younès, pour avoir ouvert la voie de l'identification par Thermoréfectance et pour m'avoir initié aux mystères (insondables à l'époque) des super-réseaux.

À Amine (Momo Amine pour les intimes) pour nos parties acharnées de PES (5-6....). C'est promis, un jour je te laisserai gagner (quoique non finalement).

Une attention toute particulière pour Luis, grand Guru des Labwieteur (même si j'ai rejoint depuis la guilde de Matlab), pour sa gentillesse et sa patience.

Aux p'tits « Guniore » et « Juniore » ; sur un ton formel, merci à Gaétan d'avoir développé les expressions des signaux de Thermoréfectance, le second chapitre de ce manuscrit lui appartient autant qu'à moi. Merci à Étienne pour son enthousiasme permanent (peut être un peu trop d'ailleurs) et à toutes ces explications détaillées sur l'AFM que je connais par cœur maintenant. Sur un ton moins formel, merci à tous les deux de m'avoir fait découvrir l'art des fléchettes. À nos crickets acharnés d'avant le déjeuner et aux parties de pizzas-PES (eh oui encore d'autres fans de la « PES league », Fifa n'a pas encore gagné).

Merci à Lillian pour tous ces petits mots matinaux laissés sur le tableau. Je lui souhaite toute la réussite qu'il mérite dans ses travaux et bonne chance pour la soutenance (on en a toujours besoin). Merci à Fred pour sa patience et son calme permanent. Merci à Jonah pour son aide précieuse avant, pendant et après ma soutenance. Je te lègue mon bureau, tu l'as bien mérité.

Enfin, merci à Hélène « Maman » pour sa gentillesse et ses conseils avisés. Pour son stress communicatif pendant la rédaction. Attends un peu, j'vais me venger, j'ARRIVE !!!!

Je remercie aussi tous les membres de la « team Kasino Arena » : Super-pipo (le seul homme capable de marquer de 80 mètres avec les yeux bandés), Captain Nico, Stéphane « Footix », Yann.... Et à tous les buts du jeudi soir.

Je dédie également ce manuscrit à toute ma famille et à tous ceux qui m'ont orienté au cours de ces années:

À la mémoire de Philippe Joubert pour m'avoir fait découvrir et la magie des Lasers et de la Physique.

A toute ma famille pour toutes les preuves de leur amour et de leur soutien. Surtout à mes parents pour leur amour quotidien depuis ma naissance, leur confiance en mes capacités. Sans vous je n'en serai pas là aujourd'hui.

À ma Nelou pour son amour, sa patience et pour tout le soutien qu'elle m'a apporté pendant mes dépresses et mon stress quotidien qui ont rythmés mes longs mois de rédaction.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
CHAPITRE 1 TRANSPORT DE PHONONS DANS LES MATÉRIAUX SEMI- CONDUCTEURS MASSIFS ET NANOSTRUCTURÉS	19
1.1 PROPRIÉTÉS ACOUSTIQUES DES MATÉRIAUX MASSIFS	20
1.1.1 Modèle classique du cristal harmonique	20
1.1.2 Modèle de la chaîne linéaire	20
1.1.3 Approximation du continuum élastique	23
1.2 TRANSPORT THERMIQUE DANS LES MATÉRIAUX	26
1.2.1 Quantification des modes normaux : « Les Phonons »	27
1.2.2 Processus collisionnels.....	28
1.2.3 La conductivité thermique.....	31
1.3 RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE FOURIER PAR LA MÉTHODE DES QUADRIPOLES THERMIQUES 32	
1.3.1 Formalisme des Quadripôles Thermiques.....	34
1.3.2 Résistances thermiques d'interface	35
1.3.3 Conditions aux limites	36
1.3.4 Expression de la température dans l'espace de Laplace-Hankel.....	36
1.4 EFFET DE LA NANOSTRUCTURATION DANS LES MATÉRIAUX : ÉTUDE ACOUSTIQUE ET THERMIQUE DES SUPER-RÉSEAUX	38
1.4.1 Introduction sur les super-réseaux	38
1.4.2 Propriétés acoustiques des super-réseaux	39
1.4.3 Propagation acoustique en incidence oblique	42
1.4.4 Propriétés thermiques des super-réseaux	49
1.5 CONCLUSION	52
CHAPITRE 2 MÉTROLOGIE THERMIQUE PAR MÉTHODE LASER FEMTOSECONDE SYNCHRONES ET ASYNCHRONES	55
2.1 ÉTAT DE L'ART DE LA MÉTROLOGIE THERMIQUE	55
2.1.1 Méthodes électriques.....	56
2.1.2 Méthodes optiques	58
2.2 RÉPONSE THERMIQUE D'UN MATÉRIAU À UN TRAIN D'IMPULSIONS LASER FEMTOSECONDE ...	60
2.2.1 Réponse thermique impulsionnelle d'un matériau soumis à une impulsion laser femtoseconde	61
2.2.2 Expression de la réponse d'un matériau à un train d'impulsions laser femtoseconde	62
2.3 DÉTECTION DES PHÉNOMÈNES THERMIQUES ULTRA-COURTS - ÉCHANTILLONNAGE OPTIQUE SYNCHRONES ET ASYNCHRONES	63
2.3.1 Variation de réflectivité et variation de température.....	65
2.3.2 Réponse optique et détection en configuration synchrone.....	66
2.3.3 Réponse optique et détection du signal en configuration asynchrone.....	77

SOMMAIRE

2.3.4	Comparaison des deux configurations	81
2.4	MÉTROLOGIE THERMIQUE – PROBLÈME DIRECT ET FONCTIONS DE SENSIBILITÉ	83
2.4.1	Couche d'Aluminium sur substrat semi-infini	85
2.4.2	Cas d'une couche nanométrique sur substrat de Silicium.....	90
2.5	IDENTIFICATION DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES – PROBLÈME INVERSE.....	95
2.5.1	Le problème d'identification.....	96
2.5.2	Validation expérimentale de la méthode asynchrone sur une couche mince de dioxyde de silicium	97
2.6	CONCLUSION	101
CHAPITRE 3 TRANSPORT DES PHONONS DANS DES SUPER-RÉSEAUX – IDENTIFICATION DE PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET SPECTROSCOPIE TERAHERTZ DE PHONONS COHERENTS		
103		
3.1	IDENTIFICATION DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE SUPER-RÉSEAUX SiGe/Si	104
3.1.1	Conductivité thermique de super-réseaux SiGe/Si déposé par CVD	104
3.1.2	Effet des contraintes sur la conductivité thermique des super-réseaux	109
3.1.3	Conclusion	111
3.2	CONTRÔLE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE PAR BARRIÈRES PHONONIQUES DIFFUSANTES	111
3.2.1	Description des structures	113
3.2.2	Mesures de Thermoréfectance et modélisation.....	113
3.2.3	Discussion des résultats	115
3.2.4	Conclusion	117
3.3	SPECTROSCOPIE TERAHERTZ DE PHONONS COHÉRENTS PAR ÉCHANTILLONNAGE OPTIQUE HÉTÉRODYNE.....	118
3.3.1	Thermoréfectance sans couche métallique	118
3.3.2	Avec couche métallique semi-transparente.....	123
3.4	CONCLUSION	130
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		
131		
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		
137		

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Modèle de la chaîne linéaire diatomique.	21
Figure 1-2 : Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique ($M=3/2m$ et $K=3/2G$).	22
Figure 1-3 : Courbe de dispersion du Si dans la direction (100), les branches acoustiques transverses sont dégénérées du fait de la symétrie cristalline dans la direction (100) [2].	23
Figure 1-4 : Surfaces des lenteurs dans un cristal de Si. (a) Propagation dans le plan (100) et (b) propagation dans le plan (110).	25
Figure 1-5 : Polarisation des ondes planes se propageant dans un cristal anisotrope. (a) Pour une direction de propagation colinéaire à un axe propre. (b) Pour une direction de propagation quelconque.	26
Figure 1-6 : Représentation schématique des différents processus de diffusion entre phonons. (a) Processus harmoniques. (b) et (c) processus liés aux effets anharmoniques.	29
Figure 1-7-Mécanismes dominants la conductivité thermique en fonction de la température dans un cristal de Si[11].	30
Figure 1-8 : Modélisation d'un échantillon multicouche déposé sur un substrat semi-infini et recouvert d'un film métallique.	33
Figure 1-9 : Principe général de la méthode des quadripôles thermiques dans le cas d'une couche passive d'épaisseur d , de conductivité thermique k et de chaleur spécifique volumique ρC	34
Figure 1-10 : Image MET de la coupe transversale d'un super-réseau SiGe/Si.	39
Figure 1-11 : Représentation schématique d'un super-réseau de type A/B/A/B.	40
Figure 1-12 : Relation de dispersion acoustique en incidence normale dans un super-réseau Si/SiGe.	41
Figure 1-13 : Représentation schématique des réflexions de Bragg dans un super-réseau pour une propagation en incidence oblique. (a) Pas de conversion de mode entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. (b) Conversion de mode entre l'onde longitudinale incidente et l'onde transverse réfléchie.	43
Figure 1-14 : Courbe de dispersion des phonons dans un super-réseau Si/SiGe pour une propagation en incidence oblique sans conversion de mode. L'onde quasi-longitudinale incidente se propage dans le plan(110) pour un angle θ de 30°	44
Figure 1-15 : Représentation de Fresnel de la surface des lenteurs à l'interface entre le Si et le SiGe pour une onde quasi-longitudinale incidente se propageant dans le plan (110).	45
Figure 1-16 : Courbe de dispersion des phonons acoustiques en incidence oblique. Pour une onde quasi-longitudinale incidente se propageant dans le plan (110) avec $\theta_L=60^\circ$. Les lignes en pointillés représentent le cas sans conversion de mode.	48
Figure 1-17 : Courbe de dispersion des phonons acoustiques dans un super-réseau Si/SiGe pour un angle de 30° par rapport au plan (100) et 60° par rapport au plan (001). Les lignes en pointillés représentent le cas sans conversion de mode.	48
Figure 2-1 : Méthode électrique directe (Gauche) et comparative (Droite).	56
Figure 2-2 : Principe général de la Thermoréflectance.	59
Figure 2-3 : Réponse thermique impulsionnelle de l'échantillon soumis à une impulsion femtoseconde.	61

Figure 2-4 : Train d'impulsions Pompe. (a) Train non modulé de période T_p . (b) Train modulé par une fonction $(1+\cos(2\pi f_m t))$	62
Figure 2-5 : Réponse thermique d'un matériau. (a) Cas d'une excitation non modulée. (b) Cas d'une modulation en $(1+\cos(2\pi f_m t))$	64
Figure 2-6 : Banc de Thermoréfectance Pompe-Sonde synchrone utilisant une ligne à retard mécanique. .	67
Figure 2-7 : Échantillonnage optique de la réponse par le faisceau Sonde pour deux retards fixés.	68
Figure 2-8 : Partie réelle et imaginaire du signal fourni par la détection synchrone.	71
Figure 2-9 : Calcul théorique des différents signaux issus de la détection synchrone en fonction du retard Pompe-Sonde et pour des fréquences de modulation de 1MHz et 5MHz.....	72
Figure 2-10 : Partie réelle en fonction de la partie imaginaire du signal pour des fréquences de modulation de 1MHz et 5MHz.	72
Figure 2-11 : Effet de la variation de la taille du faisceau Sonde de $5\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$ (trait continu) comparés à un faisceau de taille constante ; $5\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ (courbes en pointillées).....	74
Figure 2-12 : (a) Peigne de Dirac fréquentiel du laser Pompe. (b) Transformée de Fourier de la fonction de modulation. (c) Spectre de l'excitation et partie réelle de la réponse spectrale impulsionnelle du matériau. (d) Réponse spectrale du matériau.	76
Figure 2-13 : Composantes spectrales du faisceau Sonde retardé.	76
Figure 2-14 : Banc de Thermoréfectance Pompe-Sonde en configuration asynchrone.....	78
Figure 2-15 : Principe de l'échantillonnage optique asynchrone. (a) Train d'impulsions du laser Pompe de période T_p . (b) Train d'impulsions du laser Sonde de période T_s . (c) Échantillonnage optique de la réponse thermique. (d) Signal reçu par la photodiode.	79
Figure 2-16 : Signal théorique de Thermoréfectance Pompe-Sonde asynchrone.....	80
Figure 2-17 : Comparaison des signaux obtenus par l'échantillonnage optique synchrone avec des fréquences de modulation de 1MHz, 5MHz et asynchrone. (a) Signaux avec offset de température et non normalisés. (b) Signaux sans offset de température et normalisés à 1.	82
Figure 2-18 : Modélisation d'une couche d'aluminium sur un substrat semi-infini.....	85
Figure 2-19 : Amplitude des signaux théoriques pour différentes conductivités thermiques de substrat.....	86
Figure 2-20 : Courbes de sensibilité du signal en amplitude des différents paramètres.	86
Figure 2-21 : Sensibilité du signal en amplitude à la résistance d'interface pour différentes conductivités thermiques de substrat.....	88
Figure 2-22 : Sensibilité de la phase de la résistance d'interface pour différentes fréquences de modulation ($k_{\text{Substrat}} = 1.5\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$).	88
Figure 2-23 : Sensibilité de la phase du signal à la conductivité thermique radiale $k_{//}$ en fonction du rayon du laser Pompe pour 3 fréquences de modulation. Le retard Pompe-Sonde est fixé à 1ns, le rayon de la Sonde est fixé à $5\mu\text{m}$ [89].	89
Figure 2-24 : Sensibilité de la phase du signal à la conductivité thermique radial $k_{//}$ en fonction du rayon du laser Pompe pour différentes fréquences de modulation. Le retard Pompe-Sonde est fixé à 1ns, le rayon de la Sonde est fixé à $5\mu\text{m}$	90
Figure 2-25 : Modélisation d'une couche entre un film d'aluminium et un substrat semi-infini de Silicium.	91

TABLE DES FIGURES

Figure 2-26 : Amplitude des signaux théoriques obtenus pour différentes conductivités thermiques de la couche	92
Figure 2-27 : Courbes de sensibilité du signal asynchrone aux différents paramètres.	92
Figure 2-28 : Courbes de sensibilités en amplitude des propriétés thermiques de la couche pour différentes valeurs de la conductivité thermique.....	93
Figure 2-29 : Courbes de sensibilité en amplitude des propriétés de la couche de 500nm.	95
Figure 2-30 : Représentation dans l'espace des paramètres d'une fonction possédant des minima locaux.	97
Figure 2-31 : Courbe expérimentale et courbe calculée avec les paramètres optimisés et amplitude relative des résidus dans le cas d'un objectif de grossissement X5 (a) et X10 (b).....	99
Figure 3-1 : Description des 4 super-réseaux Si/SiGe étudiés.	104
Figure 3-2 : Courbes de Thermoréfectance des 4 super-réseaux. (a) Réponses des super-réseaux épais. (b) Réponses des super-réseaux minces. (c) Réponses des super-réseaux de période 8nm/8nm. (d) Réponses des super-réseaux de période 4nm/8nm.	105
Figure 3-3 : Modélisation des échantillons. (a) cas des super-réseaux épais considérés comme semi-infinis. (b) cas des super-réseaux minces d'épaisseur finie.....	106
Figure 3-4 : Courbe expérimentale et courbe optimisée pour le super-réseau épais de période 8nm/8nm.	108
Figure 3-5 : Description couche tampon.....	109
Figure 3-6 : Courbes de Thermoréfectance obtenues sur les super-réseaux contraints ou non.	110
Figure 3-7 : Description schématique des multicouches contenant des îlots de Ge.	112
Figure 3-8 : (a) Vue 3D d'une image STM d'un îlot de Ge individuel ($56 \times 23 \times 3 \text{ nm}^3$) [109]. (b) Image MET d'un multicouche de 10 périodes pour $t_{Si} = 12 \text{ nm}$	112
Figure 3-9 : Courbes de Thermoréfectance des super-réseaux. (a) Échantillons composés de 4 périodes. (b) Échantillons composés de 10 périodes.....	114
Figure 3-10 : Conductivité thermique identifiée par Thermoréfectance et méthode 3ω . Conductivité thermique théorique prédite par modèle des interfaces diffusantes (Diffuse Mismatch Model).....	116
Figure 3-11 : Résistance thermique individuelle d'une interface de Ge.	116
Figure 3-12 : Réponses des super-réseaux (20/10) et (10/5) non métallisées. (Encart) Zoom des réponses autour de 100ps.	119
Figure 3-13 : Transformée de Fourier du signal réflectométrique des super-réseaux (20/10) et (10/5).	119
Figure 3-14 : Principe général de la génération d'oscillations Brillouin.	120
Figure 3-15 : (Gauche) FFT du signal réflectométrique. (Droite) Courbe de dispersion acoustique longitudinale d'un super-réseau Si/Si _{0.7} Ge _{0.3} , q_{SR} est le vecteur d'onde du super-réseau et d est l'épaisseur de la période.....	121
Figure 3-16 : Signaux réflectométriques des 3 super-réseaux. Les encarts sont des zooms des réponses aux temps courts (de 20ps à 500ps).	123
Figure 3-17 : Contribution acoustique sur les signaux de réflectivité.....	124
Figure 3-18 : Transformée de Fourier des signaux acoustiques (la contribution basse fréquence est supprimée).....	126
Figure 3-19 : Spectre de la déformation acoustique généré dans un film semi-infini d'Aluminium.	128

TABLE DES FIGURES

Figure 3-20 : (Gauche) Contenu spectral des échos acoustiques. (Droite) Courbes de dispersion théoriques des phonons acoustiques dans le modèle élastique. (Le pic Brillouin a été filtré sur le premier graphe pour faire ressortir les fréquences d'intérêt).	129
---	-----

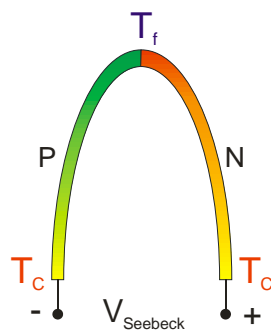
LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Polarisation et angle θ avec x_3 des ondes propagatives dans un super-réseau Si/SiGe.....	45
Tableau 1-2 : Valeurs reportées de la conductivité thermique dans différents types de super-réseaux. Le signe // désigne la composante parallèle aux interfaces et \perp désigne la composante perpendiculaire aux interfaces de la conductivité thermique.	52
Tableau 2-1 : Comparaison des temps caractéristiques d'acquisition en configuration synchrone et asynchrone.	81
Tableau 2-2 : Paramètres expérimentaux et conductivités thermiques identifiées sur l'HOPG.	89
Tableau 2-3 : Taille des faisceaux Pompe et Sonde pour les 2 objectifs utilisés. L'incertitude sur chaque valeur est de $\pm 2\%$	97
Tableau 2-4 : Valeurs identifiées de la conductivité thermique d'un film de 50nm de SiO_2 et de la résistance d'interface entre la couche métallique et le SiO_2 pour deux objectifs de microscope.....	98
Tableau 2-5 : Estimation des erreurs commises sur les paramètres identifiés.	100
Tableau 3-1 : Caractéristiques des super-réseaux Si/SiGe.....	104
Tableau 3-2-Paramètres expérimentaux de la Thermoréfectance asynchrone.....	105
Tableau 3-3 : Moyennes pondérées des chaleurs spécifiques et masses volumiques des super-réseaux.	107
Tableau 3-4- Conductivités thermiques et résistances d'interface identifiées pour 4 super-réseaux.	107
Tableau 3-5 : Valeur de conductivité thermique et résistance de contact identifiées.	110
Tableau 3-6 : Caractéristiques des structures des échantillons de 4 périodes.....	113
Tableau 3-7 : Caractéristiques des structures des échantillons de 10 périodes.....	113
Tableau 3-8 : Paramètres identifiés pour les structures de 4 périodes.	114
Tableau 3-9 : Paramètres identifiés pour les structures de 10 périodes.	115
Tableau 3-10 : Caractéristiques des super-réseaux étudiés.....	118
Tableau 3-11 : Caractéristiques des échos acoustiques présents sur les signaux de réflectivité.....	125
Tableau 3-12 : Principales fréquences observées sur les trois super-réseaux avec et sans couche métallique.	127

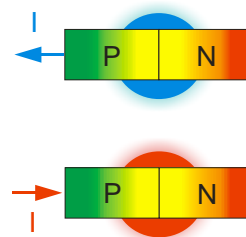
INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un contexte mondial de crises économiques et climatiques, l'intérêt porté aux nouvelles technologies doit s'inscrire dans le cadre d'un projet de développement durable de l'énergie, notamment après la signature du protocole de Kyoto(1997). La thermoélectricité semble être une solution ambitieuse s'inscrivant parfaitement dans le cadre de la politique actuelle de récupération et de conversion non polluante de l'énergie au même titre que les énergies solaire, éolienne, hydroélectrique.... Malgré tout la thermoélectricité s'avère être le parent pauvre de ces nouvelles directives en matière de développement durable de l'énergie.

Pourtant la connaissance des phénomènes thermoélectriques n'est pas récente. Voilà plus de 150 ans que Jean-Charles Peltier a découvert que lorsqu'un courant électrique traverse deux conducteurs jointifs de natures différentes, l'un se refroidit (légèrement) et l'autre se réchauffe d'autant. Un peu plus tôt, en 1821, Thomas Seebeck, mettait en évidence un phénomène inverse : quand deux matériaux conducteurs différents sont approchés l'un de l'autre, on obtient un petit courant électrique si les deux sont amenés à des températures différentes.



EFFET SEEBECK



EFFET PELTIER

Effets thermoélectriques. (Gauche) Effet Seebeck dans un couple. (Droite) Effet Peltier, chaleur absorbée (Haut) ou dégagée (Bas) selon le sens du courant I.

Comme l'a montré Lord Kelvin, les deux découvertes montrent les deux facettes du même phénomène, aujourd'hui appelé « Effet Thermoélectrique » (effet Peltier ou effet Seebeck).

Mais les applications de la thermoélectricité, même ayant connu un regain d'intérêt au cours des dernières décennies, sont encore trop marginales¹ car le rendement des machines thermoélectriques est encore bien inférieur au rendement des machines frigorifiques basées sur le cycle de Carnot.

Un matériau thermoélectrique est défini par la valeur d'un nombre adimensionné appelé facteur de mérite ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (1)$$

où σ , k et S sont respectivement la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck du matériau. Plus la valeur de ZT est grande, plus le rendement thermoélectrique est important. Un bon matériau thermoélectrique possède donc une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible. Cette définition permet de comprendre les raisons du faible intérêt porté par l'industrie microélectronique pour les composants thermoélectriques. Car en se penchant sur l'histoire de l'Homme, on constate une dissymétrie frappante entre le contrôle de la chaleur et celui de l'électricité. L'homme n'a-t-il pas domestiqué le feu depuis la nuit des temps? Pourtant force est de constater qu'à l'heure actuelle les électrons sont beaucoup mieux contrôlés que la chaleur. Il semble que ce manque de contrôle ait fini par nous rattraper car la principale limitation à la miniaturisation des processeurs et autres dispositifs électroniques réside dans le problème de la dissipation thermique.

Toutefois, les progrès réalisés dans la synthèse de nouveaux matériaux à faible dimensionnalité et dans la déposition de couches minces a permis de relancer cette volonté de contrôle.

Alors que dans un matériau tridimensionnel, S , σ et k étant reliés, il est difficile d'ajuster les trois quantités. Dans les cas de plus basse dimensionnalité, de nouvelles possibilités existent de les ajuster indépendamment. Dans le domaine de la thermoélectricité, le but de la recherche est double : chercher à améliorer le rendement de conversion en utilisant des structures de basse dimensionnalité, tout en bénéficiant des systèmes de fabrication en grande série utilisés en micro-électronique.

Cette thèse s'inscrit dans ce cadre de compréhension et de contrôle des propriétés thermiques des matériaux à faible dimensionnalité et plus particulièrement aux

¹ l'alliage thermoélectrique SiGe est utilisé pour l'alimentation de la sonde spatiale Voyager.

nanomatériaux thermoélectriques compatibles avec l'industrie microélectronique : les super-réseaux à base de Silicium et de Germanium.

La première partie de ce manuscrit est consacrée au rappel des principales notions de physique de la matière condensée. Ces notions sont indispensables à la compréhension du transport de la chaleur dans les matériaux massifs et *a posteriori* dans les nanomatériaux. Nous commencerons par l'étude des vibrations atomiques d'un cristal parfait dans l'approximation harmonique, puis des vibrations mécaniques dans l'approximation élastique. Nous introduirons ensuite le terme de phonons qui nous fournira une image simplifiée des processus collisionnels subis par ces phonons et générant ce que nous appelons communément « chaleur ». A partir de cela nous serons en mesure de donner une définition statistique à la conductivité thermique des matériaux et de formuler la loi macroscopique décrivant la propagation de la chaleur : la loi de Fourier. Nous proposerons ensuite une méthode numérique pour résoudre cette équation. Cette méthode posera les bases du modèle thermique utilisé pour identifier les propriétés de matériaux multicouches, objet du second chapitre. Enfin, nous discuterons des propriétés acoustiques et thermiques des super-réseaux. Nous verrons comment la structuration de la matière à l'échelle nano modifie les propriétés de transport par rapport à celles des matériaux dits massifs. Pour cela, nous étudierons la propagation des ondes acoustiques en incidence normale et oblique. Nous terminerons ce chapitre par une discussion sur les différents effets expliquant la réduction de la conductivité thermique dans les super-réseaux. Cette réduction étant le point essentiel de l'intérêt porté par l'industrie microélectronique aux super-réseaux.

Le second chapitre est consacré à l'étude détaillée de la Thermoréflexance Pompe-Sonde, méthode novatrice dans le domaine de la métrologie thermique et dans l'identification des propriétés de matériaux multicouches. Le premier paragraphe sera consacré aux différentes méthodes de mesure de la conductivité thermique des matériaux. Nous décrirons les effets cumulatifs liés au train d'impulsion laser ultra-brèves sur le matériau. Puis nous verrons deux méthodes d'échantillonnage optique permettant d'obtenir la réponse du matériau avec une résolution picoseconde. Nous étudierons ensuite les réponses théoriques et les sensibilités aux différents paramètres du modèle thermique. Enfin, nous validerons la méthode en identifiant la conductivité thermique d'une couche de 50nm de SiO₂.

La troisième partie est consacrée à l'étude des super-réseaux Si/SiGe. Nous verrons tout d'abord l'influence de différents paramètres tels que la période et les contraintes

mécaniques sur la valeur de la conductivité thermique. Nous montrerons également comment cette dernière peut être contrôlée dans le cas de barrières diffusantes de phonons. Enfin nous verrons comment la technique d'acoustique picoseconde peut être utilisée pour réaliser une étude spectroscopique de résolution THz des phonons cohérents révélant ainsi les propriétés de sélectivité spectrale uniques des super-réseaux.

CHAPITRE 1

TRANSPORT DE PHONONS DANS LES MATÉRIAUX SEMI- CONDUCTEURS MASSIFS ET NANOSTRUCTURÉS

Dans un solide, la conduction de l'énergie ne peut se réaliser que de deux manières : soit par voie électronique soit par vibrations atomiques. Dans les matériaux conducteurs comme les métaux, les effets électroniques sont dominants mais lorsque les électrons sont fortement liés au noyau comme dans les isolants ou les semi-conducteurs alors l'énergie ne peut se transmettre que via les vibrations du réseau cristallin. Dans ce chapitre, nous allons traiter des bases concernant le transport acoustique et thermique dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs massifs puis dans les matériaux à basse dimensionnalité, nous n'aborderons pas le cas électronique pour nous focaliser sur l'aspect vibratoire du réseau.

Le début de ce chapitre est consacré à un rappel des notions de base mais essentielles de la physique des solides. Ainsi, nous présenterons le cas simple de la chaîne atomique linéaire dans l'approximation du potentiel harmonique. Ce modèle permettra d'introduire les notions de courbe de dispersion, de zone de Brillouin et de modes dans les cristaux. Après avoir abordé l'aspect atomique, nous nous intéresserons au cas du continuum élastique pour introduire les notions de champ de déplacement acoustique et d'anisotropie des cristaux.

Dans une seconde partie, nous traiterons du transport thermique dans les matériaux massifs. Pour cela, nous évoquerons la quantification des modes normaux appelée communément « Phonon ». La vision de ces quasi-particules permettra de traiter de manière qualitative les phénomènes de diffusion responsables du transport de chaleur et de toutes les propriétés thermiques des solides. Nous établirons ensuite la définition de la conductivité thermique à partir de l'équation de Boltzmann.

La troisième partie est une transition entre le transport thermique dans les matériaux massifs et les couches minces. Dans cette partie, nous présentons une méthode de résolution de l'équation de Fourier basée sur les quadripôles thermiques. Nous pourrions ainsi déterminer le champ des températures à la surface d'un matériau multicouche. Ce modèle servira également au Chapitre 2 au traitement des décroissances thermiques obtenues lors d'une expérience de Thermoréfectance Pompe-Sonde et à partir desquelles nous déterminerons les propriétés thermiques d'un matériau inconnu.

Enfin dans une dernière partie, nous étudierons l'influence de la nanostructuration dans les matériaux. Nous verrons comment les propriétés acoustiques et thermiques sont modifiées, nous traiterons du cas d'empilement périodique 2D appelés super-réseaux et nous verrons pourquoi ces structures sont prometteuses pour des applications microélectronique, optoélectronique et thermoélectrique.

1.1 Propriétés acoustiques des matériaux massifs

1.1.1 Modèle classique du cristal harmonique

Une vision simple du modèle cristallin est le modèle de la chaîne linéaire. Un atome est représenté par une sphère oscillant autour de sa position d'équilibre appelée site. Lorsque l'amplitude des déplacements autour de cette position d'équilibre est faible, l'énergie potentielle peut être développée en série de Taylor et réécrite sous la forme d'une somme de trois termes[1] :

$$E = E_{EQ} + E_{HARM} + E_{ANHARM} \quad (1.1)$$

Le premier terme est une constante représentant l'énergie potentielle à l'équilibre, le second terme comprend les termes quadratiques en r , on l'appelle énergie potentielle harmonique. E_{ANHARM} est le potentiel anharmonique comprenant les termes d'ordre plus élevé en r (dépendances cubiques, quartiques...). L'approximation du cristal harmonique considère que les termes quadratiques en r sont dominants et qu'un atome ne subit l'influence que des ses plus proches voisins. Cette description est suffisante pour poser les bases de la théorie cristalline et pour décrire les propriétés acoustiques des cristaux à des températures peu élevées. A plus haute température, les termes anharmoniques deviennent importants et doivent être pris en compte pour comprendre grand nombre d'autres propriétés, ils sont notamment responsables de la valeur finie de la conductivité thermique des cristaux parfaits.

1.1.2 Modèle de la chaîne linéaire

Nous allons traiter du cas de la chaîne linéaire diatomique, les deux ions de la maille primitive, de masse M et m , sont reliés entre eux par un ressort de raideur K . la constante de raideur entre deux mailles consécutives est G . La taille de la maille primitive est a .

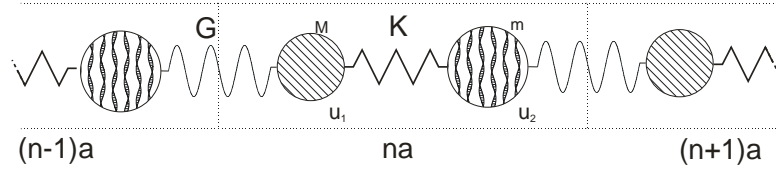


Figure 1-1 : Modèle de la chaîne linéaire diatomique.

Les déplacements des deux ions de la n-ième maille primitive par rapport à leur position d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1 &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2(na-1)] \\ m\ddot{u}_2 &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1(na+1)] \end{aligned} \quad (1.2)$$

On cherche des solutions en onde plane de pulsation ω et de vecteur d'onde k :

$$u_i(na) = U_i \cdot e^{j(kna - \omega t)} \quad (1.3)$$

Le système d'équations (1.2) s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$-\omega^2 \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(K+G)/M & -(K+G \cdot e^{-jka})/M \\ -(K+G \cdot e^{jka})/m & -(K+G)/m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

A chaque valeur du vecteur d'onde k correspondent deux valeurs propres de la pulsation ω , un couple de valeur (k, ω) satisfaisant à la relation (1.4) est appelé mode normal. La relation liant ω et k est appelée relation de dispersion, celle-ci est représentée sur la Figure 1-2.

La relation de dispersion est une fonction périodique de période $2\pi/a$, toutes les informations des modes de vibration sont contenues dans l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a]$, on peut donc toujours se limiter à cet intervalle appelé première zone de Brillouin. Au vecteur d'onde nul $k = 0$ correspond le centre de zone et aux vecteurs d'onde $k = \pm \pi/a$ correspondent les bords de la zone de Brillouin.

Dans le cas présent, la relation de dispersion possède deux branches distinctes, chacune se caractérise par sa valeur de la pulsation en centre de zone:

- Branche acoustique : $\omega_{acoustique}(k=0) = 0$
- Branche optique : $\omega_{optique}(k=0) = \frac{(K+G) \times (M+m)}{Mm} \neq 0$

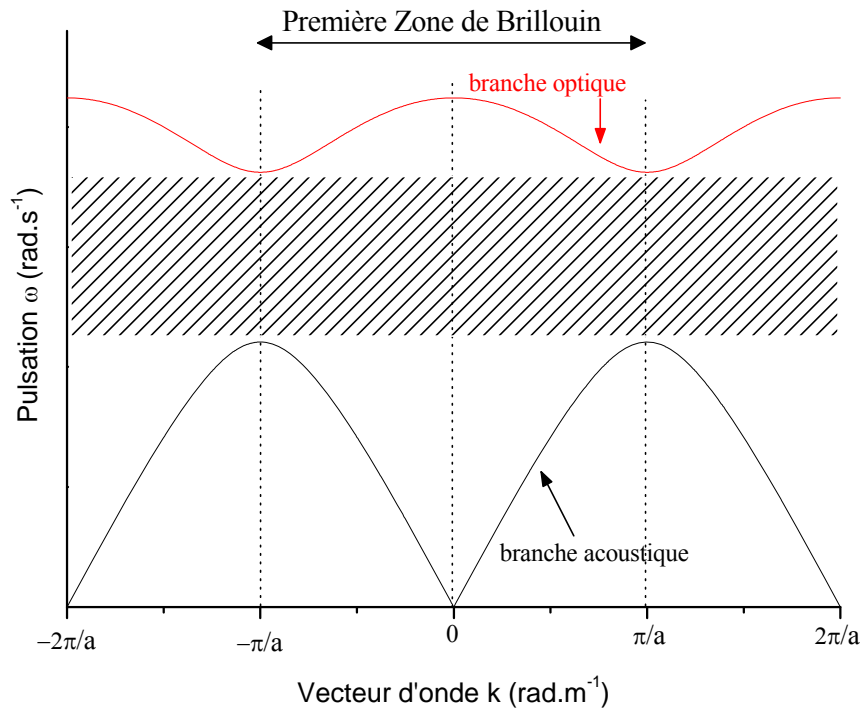


Figure 1-2 : Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique ($M=3/2m$ et $K=3/2G$).

Le déplacement des atomes se faisant dans la même direction que le vecteur d'onde, ces deux branches sont longitudinales.

Les modes acoustiques correspondent à des vibrations en phase des ions de la maille primitive. Aux grandes longueurs d'onde ($k \rightarrow 0$), la branche acoustique possède un comportement linéaire $\omega = c.k$, que l'on appelle communément « son ».

Les modes optiques, de plus haute fréquence, correspondent à des vibrations atomiques en opposition de phase. Dans les cristaux ioniques par exemple, lorsqu'un de ces modes est excité, un moment dipolaire apparaît dans la maille qui devient ainsi un dipôle électrique oscillant, d'où son appellation de mode optique. On voit également que la branche optique est « plate », la vitesse de groupe $d\omega/dk$ des modes optiques est donc moins grande que celle des modes acoustiques, on dit souvent que les modes optiques sont peu ou non propagatifs, c'est pour cela qu'ils sont négligés dans le traitement du transport thermique.

Enfin entre chaque branche, il existe une bande de fréquence interdite. Dans cette bande, les vecteurs d'onde sont purement imaginaires, les ondes sont alors évanescentes. La taille de cette bande interdite dépend du rapport des masses des atomes constituant la maille primitive, lorsque ce rapport vaut 1 ($m=M$) les branches acoustiques et optiques se confondent en bord de zone de Brillouin.

Le modèle de la chaîne linéaire permet d'introduire la notion de branche acoustique longitudinale (LA) et optique longitudinale (LO). Dans les cristaux 3D réels, les vibrations peuvent également être orthogonales au vecteur d'onde, des branches acoustiques (TA) et optiques transverses (TO) apparaissent.

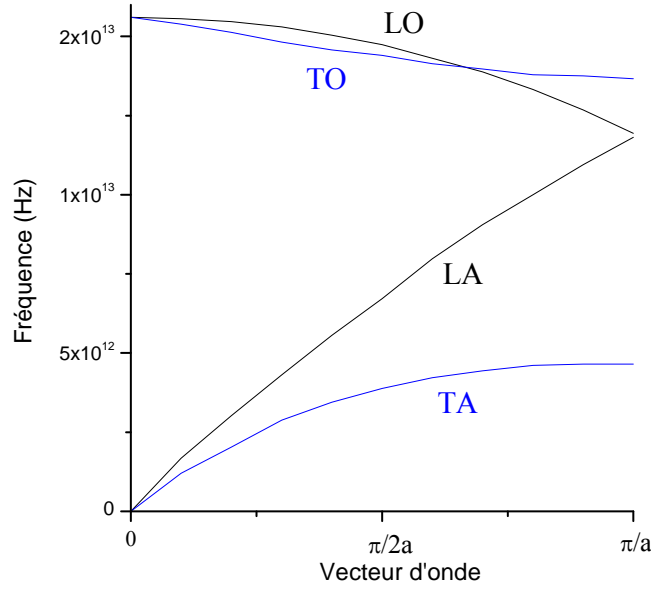


Figure 1-3 : Courbe de dispersion du Si dans la direction (100), les branches acoustiques transverses sont dégénérées du fait de la symétrie cristalline dans la direction (100) [2].

Un cristal parfait à 3 dimensions constitué de L mailles élémentaires composées chacune de N atomes possèdera alors $3LN$ modes normaux répartis sur $3N$ branches : 3 branches acoustiques (1 longitudinale et 2 transverses) et $3(N-1)$ branches optiques.

1.1.3 Approximation du continuum élastique

Dans la limite des grandes longueurs d'onde (ou faibles vecteurs d'onde), la vibration individuelle des atomes peut être abandonnée au profit d'un champ de déplacement élastique. Dans ce paragraphe, nous avons choisi de traiter le cas tridimensionnel car il nous servira dans la suite pour l'étude de la propagation acoustique dans un super-réseau. Dans l'approximation du continuum élastique, le cristal est vu comme un milieu continu de densité ρ dont les propriétés élastiques et les symétries particulières (anisotropie) sont décrites au travers d'un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur des rigidités élastiques c_{ijkl} [3] :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \eta_{kl} = c_{ijkl} \cdot \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \quad (1.5)$$

Chaque indice i, j, k et l peut prendre les valeurs 1, 2 ou 3 désignant une direction particulière de l'espace tridimensionnel. Cette écriture indicielle est plus indiquée pour

exprimer des produits tensoriels. La notation classique du repère orthonormé (x,y,z) est remplacée par (x₁,x₂,x₃).

Cette relation de proportionnalité entre contraintes σ et déformations η (ou champ de déplacement acoustique u) au sein d'un solide élastique est plus connue sous le nom de loi de Hooke. L'équation de propagation des ondes acoustiques dans ce milieu en négligeant le champ de pesanteur s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl} \cdot \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (1.6)$$

On retrouve une forme classique d'équation de propagation dont la solution s'écrit en onde plane. En considérant une onde se propageant dans une direction quelconque² \mathbf{k} (voir Figure 1-5), la solution de l'équation de propagation dans la direction i est :

$$u_i = U_i \cdot e^{j(\omega t - \mathbf{k} \cdot \vec{x})} \cdot n_i \quad (1.7)$$

Où U_i et n_i représente respectivement l'amplitude (déplacement de matière) et la polarisation de l'onde acoustique dans la direction i. ω est la pulsation et k est la norme du vecteur d'onde tel que $\omega = V_P \cdot k$, V_P étant la vitesse de phase.

Les vitesses de phase et les polarisations de l'onde sont obtenues en résolvant l'équation de Christoffel[4]:

$$\left(\Gamma_{il} - \rho V_P^2 \delta_{il} \right) \cdot n_l = 0 \quad (1.8)$$

où Γ_{il} est un tenseur d'ordre 2 tel que $\Gamma_{il} = c_{ijkl} n_j n_k$, δ_{il} est le symbole de Kronecker.

L'équation de Christoffel montre que la polarisation n_i est un vecteur propre du tenseur Γ_{il} avec la valeur propre ρV_P^2 . Ainsi compte tenu de la dimension de Γ_{il} , il y a en général pour une direction \mathbf{k} donnée trois vitesses de phase qui sont racines de l'équation séculaire :

$$\left| \Gamma_{il} - \rho V_P^2 \delta_{il} \right| = 0 \quad (1.9)$$

Dans le cas du Silicium, le cristal est à symétrie cubique, le tenseur des rigidités élastiques se réduit à [5]:

² Le vecteur \mathbf{k} se décompose dans la base orthonormée (x₁, x₂, x₃) des axes propres du cristal.

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

avec $c_{11}=16,5 \cdot 10^{10} \text{N.m}^{-2}$, $c_{12}=6,4 \cdot 10^{10} \text{N.m}^{-2}$, $c_{44}=8 \cdot 10^{10} \text{N.m}^{-2}$. La résolution de l'équation (1.9) donne les vitesses de phase des ondes élastiques. Mais par analogie avec les indices optiques des matériaux, il est plus intéressant de tracer la lenteur (l/V_p) car celle-ci est directement proportionnelle à la norme du vecteur d'onde k .

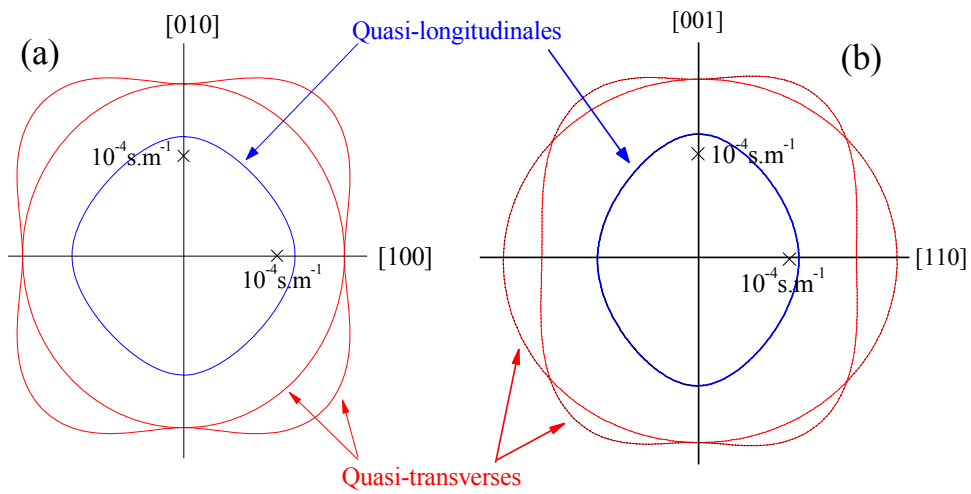


Figure 1-4 : Surfaces des lenteurs dans un cristal de Si. (a) Propagation dans le plan (100) et (b) propagation dans le plan (110).

La surface des lenteurs fait apparaître trois branches correspondant aux trois ondes planes (6 en tenant compte de la nature propagative et rétrograde des ondes) pouvant se propager dans le cristal. La branche dont la lenteur est la plus faible (vitesse de phase la plus grande) est la branche longitudinale (L), les deux autres correspondent à des vibrations transverses (T). La dégénérescence des vibrations transverses est levée pour certaines directions de propagation, la branche de plus grande lenteur est appelée branche ST (Slow Transverse), l'autre est appelée branche FT (Fast Transverse).

Dans le cas particulier où la direction de propagation k coïncide avec un axe propre du cristal, l'onde dont la polarisation est colinéaire à cette direction particulière est dite longitudinale, les deux autres dont les polarisations sont orthogonales à la direction de propagation sont transverses. Pour une direction quelconque par rapport aux axes propres du cristal, la nature longitudinale ou transverse de l'onde n'est plus aussi claire. Ainsi

l'onde dont la polarisation est la plus proche de k est dite quasi-longitudinale, les autres sont dites quasi-transverses. De plus, les vecteurs de polarisation n_1 , n_2 et n_3 sont toujours orthogonaux entre eux.

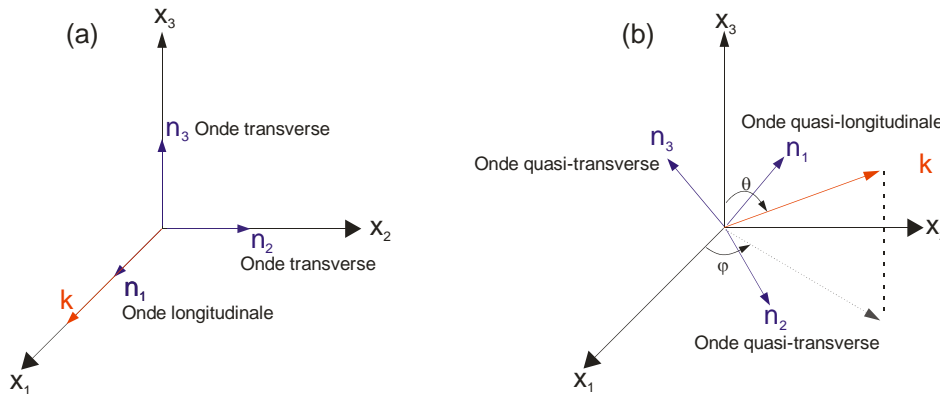


Figure 1-5 : Polarisation des ondes planes se propageant dans un cristal anisotrope. (a) Pour une direction de propagation colinéaire à un axe propre. (b) Pour une direction de propagation quelconque.

La surface des lenteurs révèle l'anisotropie des vitesses de phase dans un cristal. Le vecteur d'onde k et les déplacements de matière suivant les directions de polarisation ne sont en général pas colinéaires, cet effet est connu sous le terme de « phonon focusing »[6].

1.2 Transport thermique dans les matériaux

Dans le paragraphe 1.1, nous avons énoncé les lois décrivant la propagation d'une vibration atomique dans un solide. La question qui se pose maintenant est « comment la description d'un réseau d'ions en vibration peut permettre de comprendre les phénomènes liés au transport de la chaleur ? ». D'un point de vue macroscopique, la chaleur peut être vue comme un phénomène classique de diffusion. A l'échelle atomique, la vision est en tout point similaire à une description acoustique c'est-à-dire une vibration des atomes du réseau cristallin. La différence est qu'il n'existe pas de cohérence entre les différentes vibrations atomiques. Le flux de chaleur se propageant résulte des interactions d'ordre supérieur (effets anharmoniques) entre les différents oscillateurs constituant le réseau cristallin.

L'étude de la physique des solides nous montre que seul un modèle incluant les termes anharmoniques permet d'expliquer le transport de la chaleur et de prédire les principales propriétés telles que la dépendance en température de la chaleur spécifique et la valeur finie de la conductivité thermique du réseau. Il est clair que ce type de description s'avère

particulièrement compliqué, c'est pourquoi il est préférable d'abandonner l'idée de vibration mécanique et d'adopter une notion corpusculaire que l'on appelle « phonon » pour décrire les transferts d'énergie.

1.2.1 Quantification des modes normaux : « Les Phonons »

Le terme de « phonon » fut introduit par Frenkel[7] en 1932. En associant les travaux de Planck sur le rayonnement thermique puis ceux de Debye, Frenkel a observé une analogie quasi-parfaite entre le rayonnement thermique associé aux ondes électromagnétiques et le transport thermique associé aux ondes mécaniques. Ainsi, par analogie avec un quanta d'énergie de vibration lumineuse appelé photon, on associe le terme de « phonon » à un quanta d'énergie de vibration ionique.

Dans le cadre d'une description corpusculaire, un cristal composé de N atomes n'est plus représenté par un ensemble de $3N$ oscillateurs indépendants mais comme un gaz de phonons dont la contribution à l'énergie totale E du cristal ne peut prendre qu'un ensemble discret de valeurs :

$$E = \sum_{\mathbf{k},s} \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (1.11)$$

où $\hbar = 2\pi/h$ et h est la constante de Planck, $n_s(\mathbf{k})$ représente la distribution de Bose-Einstein associée au mode de vecteur d'onde \mathbf{k} , de polarisation s et de pulsation $\omega_s(\mathbf{k})$.

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.12)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Le terme $\frac{1}{2}$ de l'équation (1.11) décrit l'énergie du cristal à température nulle. A haute température l'énergie totale du cristal tend vers la limite classique $3/2Nk_B T$.

A partir de ces définitions, on peut formuler une expression de la chaleur spécifique du réseau :

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (1.13)$$

La chaleur spécifique du réseau contient implicitement les relations de dispersion des phonons. Et pour un cristal de grande dimension, la sommation discrète sur l'ensemble

des vecteurs d'onde peut être remplacée par une forme intégrale. Ces deux constatations ont amené une approximation très courante en physique des solides appelée « modèle de Debye »[8].

Modèle de Debye

La courbe de dispersion des phonons acoustiques est remplacée par une forme linéaire $\omega = ck$ et l'intégrale sur les vecteurs d'onde est bornée à une valeur k_D appelé vecteur d'onde de Debye. Dans un cristal tridimensionnel, la zone de Brillouin est remplacée par une sphère de rayon k_D contenant les N vecteurs d'onde permis, ainsi en fonction du paramètre de maille du cristal a_0 :

$$k_D = \frac{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{a_0} \quad (1.14)$$

Le vecteur d'onde de Debye k_D correspond alors à la vibration de plus faible longueur d'onde pouvant se propager dans le réseau. On définit également la température de Debye θ_D par :

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_D = \hbar ck_D \quad (1.15)$$

La température de Debye est un paramètre important car il définit une température au dessus de laquelle tous les modes sont excités thermiquement et en dessous de laquelle certains modes sont « gelés ».

1.2.2 Processus collisionnels

La fonction de distribution de Bose-Einstein (équation(1.12)) fait apparaître une dépendance en température. A l'échelle atomique, la notion de température ne peut être correctement définie. La température provient de l'établissement d'un équilibre thermodynamique plus ou moins local qui ne peut être atteint que lorsqu'il existe des processus permettant une redistribution de l'énergie des différents modes. Il existe deux types de processus, les processus intrinsèques qui résultent des interactions anharmoniques entre phonons et les processus extrinsèques, résultat des diffusions avec les défauts du matériau (impuretés, dislocations) ou avec les interfaces.

Revenons aux mécanismes intrinsèques, ceux-ci résultent des interactions entre phonons présents dans le matériau. Dans l'approximation harmonique, seuls les processus entre deux corps sont envisagés (Figure 1-6-(a)) puisque aucune redistribution d'énergie n'est possible selon les lois de conservation du vecteur d'onde et de l'énergie.

On comprend alors qu'aucun processus intrinsèque issu de l'approximation harmonique ne peut dégrader le flux thermique et dans l'approximation du cristal parfait et infini, la conductivité thermique tend vers une valeur infinie. Le transport de chaleur et la valeur finie de la conductivité thermique sont donc liés aux termes d'ordre supérieur en r de l'énergie potentielle (équation(1.1)).

La Figure 1-6 reprend schématiquement les différents processus intrinsèques envisageables.

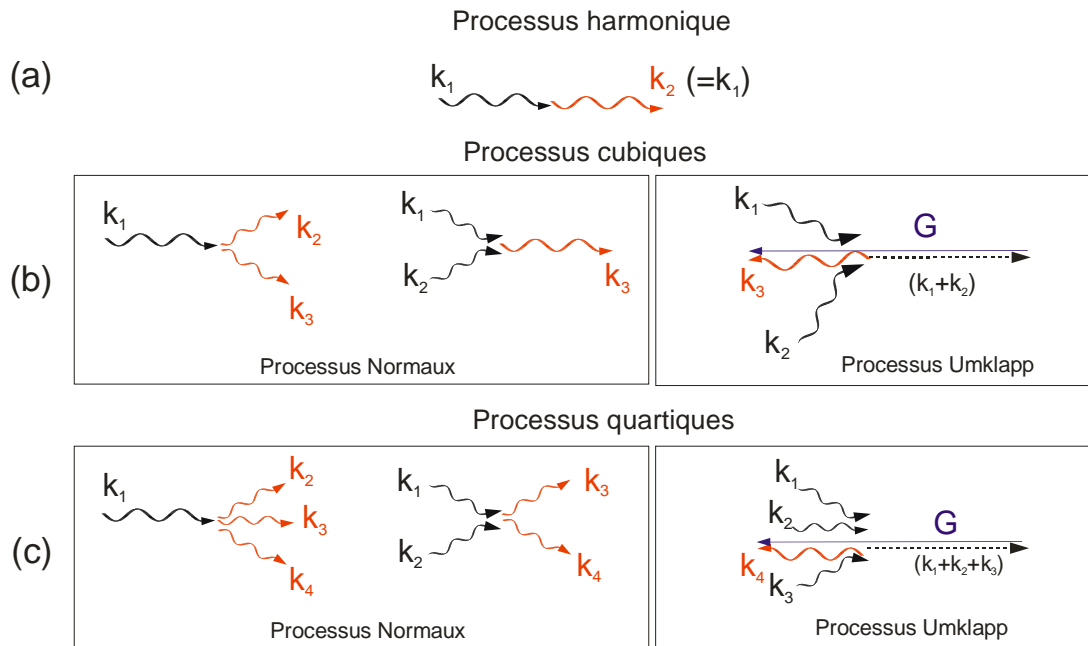


Figure 1-6 : Représentation schématique des différents processus de diffusion entre phonons. (a) Processus harmoniques. (b) et (c) processus liés aux effets anharmoniques.

Les termes cubiques et quartiques impliquent respectivement des processus faisant intervenir trois et quatre corps. Plus la température est importante, plus l'influence des ordres élevés est grande.

En considérant les processus cubiques, un phonon incident peut se scinder en deux phonons de plus faible énergie. Par diffusion, deux phonons incidents peuvent donner naissance à un phonon de plus grande énergie. Lorsque le vecteur d'onde du phonon ainsi créé est supérieur au vecteur d'onde maximum que peut contenir la zone de Brillouin, ce dernier est ramené dans la zone de Brillouin par addition d'un vecteur du réseau réciproque G [8].

Les seuls processus faisant intervenir le vecteur du réseau réciproque G sont donc en mesure de dégrader le flux thermique en créant un flux de direction opposée. On les

appelle processus Umklapp (signifiant « rabattre » en allemand) par opposition aux processus dits Normaux.

Le transport de chaleur et l'obtention d'un équilibre thermique résultent de la compétition entre les phénomènes intrinsèques et extrinsèques. La connaissance exacte de l'influence de tel ou tel phénomène dans l'amélioration ou la dégradation du transport thermique est difficile voire impossible. Pourtant on peut évaluer de manière quantitative les phénomènes dominants ou négligeables selon la température moyenne du matériau[9], pour cela on estime la longueur d'onde des phonons dominants aux différentes températures en fonction de la température de Debye du matériau par la relation[10] :

$$\lambda_{Dom}(T) = \frac{\theta_D}{3T} \quad (1.16)$$

A basse température ($\sim 10\text{K}$), seuls les phonons de grande longueur d'onde sont présents, la plupart des modes sont gelés. Seules les limites du cristal (interfaces) sont en mesure d'empêcher leur propagation. Lorsque la température augmente ($\sim 20\text{K}$), la longueur d'onde des phonons dominants diminue et devient comparable à la taille des défauts présents dans le cristal. La diffusion des phonons sur ces défauts est dominante.

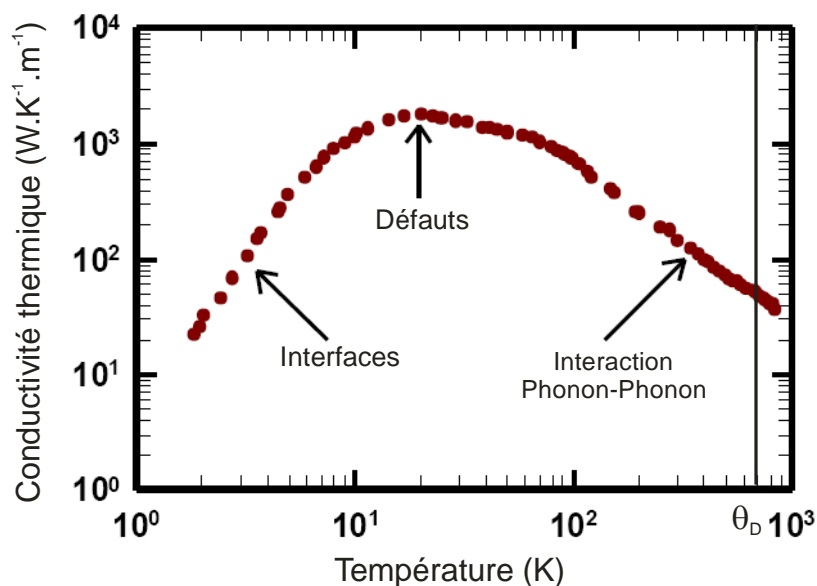


Figure 1-7-Mécanismes dominants la conductivité thermique en fonction de la température dans un cristal de Si[11].

A haute température ($>100\text{K}$), la longueur d'onde des phonons dominants est faible et à l'approche de la température de Debye, tous les modes sont excités. Les processus Umklapp sont alors dominants.

On distingue trois types d'approche théorique permettant d'évaluer les propriétés de transport à l'échelle microscopique: la théorie de Luttinger[12], la méthode variationnelle[8] et la méthode de l'approximation du temps de relaxation[13, 14]. Les deux dernières méthodes reposent sur la résolution de l'équation de Boltzmann.

Dans l'approche de Boltzmann, les phonons sont considérés comme des particules semi-classiques de position \mathbf{r} , de vecteur d'onde \mathbf{k} et dont la distribution statistique est une fonction est notée $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. En l'absence de force extérieure, la forme générale de l'équation de Boltzmann s'écrit[15] :

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_g(\mathbf{k}) \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right)_{scatt} \quad (1.17)$$

où \mathbf{v}_g est la vitesse de groupe. Le terme de droite de l'équation de Boltzmann est souvent appelé « terme de collision », il tient compte de tous les processus de diffusion subis par les phonons. C'est dans ce terme que réside toute la difficulté de la résolution de cette équation. C'est pourquoi on l'exprime souvent sous une forme simple :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{scatt} = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (1.18)$$

Où f_0 est la fonction de distribution à l'équilibre et τ est le temps de vie des phonons. Cette forme est appelée « Approximation du temps de relaxation ». Lorsque les processus de diffusion sont indépendants[1], la règle de Matthiessen permet de définir un temps de relaxation global τ_{Tot} :

$$\tau_{Tot}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_I^{-1} + \tau_D^{-1} \quad (1.19)$$

Les différents indices se rapportent aux processus de diffusion exposés précédemment (N: Normaux, U: Umklapp, I: interfaces et D: défauts). Des expressions pour chacun de ces termes ont été données par Klemens[16], Callaway[13] et Holland[14].

1.2.3 La conductivité thermique

Par définition, le flux d'énergie q_x dans la direction x s'écrit :

$$\begin{aligned} q(x, t) &= \sum_{\mathbf{k}} v_{g,x}(\mathbf{k}) \cdot f(x, \mathbf{k}, t) \cdot \hbar \omega_{\mathbf{k}} \\ &= \int v_{g,x}(\mathbf{k}) \cdot f(x, \mathbf{k}, t) \cdot \hbar \omega \cdot D(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (1.20)$$

où la sommation porte sur tous les vecteurs d'onde des phonons. Cette sommation est transformée en une intégrale sur les fréquences où $D(\omega)$ est la densité d'état. Avec cette notation, le nombre de modes de pulsation compris entre ω et $(\omega+d\omega)$ est $D(\omega)d\omega$ [1].

En reprenant l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation, la condition d'équilibre stationnaire impose $\partial f/\partial t=0$. On utilise également l'hypothèse que le gradient peut s'écrire sous la forme [15, 17]:

$$\frac{df}{dx} = \frac{df_0}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1.21)$$

Alors la fonction de distribution peut être résolue et l'équation de Boltzmann devient :

$$f(x, \mathbf{k}) = f_0(x, \mathbf{k}) - \tau \cdot v_{g,x}(\mathbf{k}) \cdot \frac{df_0(x, \mathbf{k})}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1.22)$$

En intégrant cette forme dans l'équation du flux, le premier terme en f_0 est nul car à l'équilibre le flux s'annule, il reste alors :

$$q(x) = -\frac{dT}{dx} \int v_{g,x}^2(\mathbf{k}) \cdot \tau \cdot \frac{f_0(x, \mathbf{k})}{dT} \cdot \hbar \omega \cdot D(\omega) d\omega \quad (1.23)$$

Cette équation est la loi de Fourier classique définissant la conductivité thermique au sens statistique :

$$q_x = -k \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1.24)$$

Avec l'expression pour la conductivité thermique k donnée par :

$$k = \int v_{g,x}^2(\mathbf{k}) \cdot \tau \cdot \frac{f_0(x, \mathbf{k})}{dT} \cdot \hbar \omega \cdot D(\omega) d\omega \quad (1.25)$$

On voit que le calcul théorique de la conductivité thermique du réseau dépend de nombreux paramètres difficiles à évaluer. Car si la fonction de distribution utilisée est traditionnellement la fonction de Bose-Einstein, les grandes limitations proviennent de la connaissance de la courbe de dispersion, de la vitesse de groupe des phonons mais surtout de la connaissance du temps de relaxation des phonons.

1.3 Résolution de l'équation de Fourier par la méthode des quadripôles thermiques

Cette partie à un double objectif: tout d'abord elle a pour but de conclure sur le transport thermique dans les matériaux massifs en proposant une méthode de résolution de l'équation de Fourier dans le cas d'un matériau constitué de couches de nature

différentes. Le second objectif est d'établir les bases de notre modèle servant à décrire les transferts de chaleur se produisant lors d'une expérience de Thermoreflectance Pompe-Sonde dont nous aborderons tous les aspects au Chapitre 2. Nous allons donc établir ici l'expression de la température en surface d'un échantillon multicouche soumis à une excitation de symétrie cylindrique. Le matériau se compose de différentes couches déposées sur un substrat semi-infini et recouvert d'un film métallique; entre chaque couche une résistance d'interface est considérée.

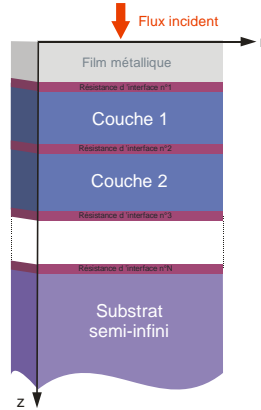


Figure 1-8 : Modélisation d'un échantillon multicouche déposé sur un substrat semi-infini et recouvert d'un film métallique.

Nous étudions la propagation du flux de chaleur dans la direction z ainsi que le transport radial. L'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques déduite de l'équation de Fourier donne l'expression du champ de température dans la couche i s'écrit :

$$k_i \left(\frac{\partial^2 T_i(z, r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_i(z, r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_i(z, r, t)}{\partial z^2} \right) = \rho_i C_i \frac{\partial T_i(z, r, t)}{\partial t} \quad (1.26)$$

Les conditions de continuité du champ de température à la surface libre du matériau sont :

$$\frac{\partial T(z=0, r, t)}{\partial r} = 0 \text{ en } r = 0 \text{ et } r \rightarrow \infty \quad (1.27)$$

Le flux entrant dans le matériau sera représenté par un terme source dont les variables temporelle et spatiale peuvent être séparées.

$$\phi(z=0, r, t) = G(r) \cdot F(t) \quad (1.28)$$

La résolution de ce type de système peut être traitée de différentes manières. Une des méthodes classiques est la méthode des éléments finis. Dans ce cas, on crée un maillage

plus ou moins complexe de la structure, le but étant de trouver de manière itérative la valeur du champ de température ou du flux en chaque nœud du maillage. Bien qu'étant extrêmement puissante, cette méthode est également coûteuse en temps de calcul. Nous allons décrire dans le paragraphe suivant une autre méthode basée sur la transformation intégrale des équations de la chaleur, cette méthode appelée Méthode des Quadripôles Thermiques[18] propose une alternative appréciable en terme de temps de calcul pour des systèmes de géométrie simple.

1.3.1 Formalisme des Quadripôles Thermiques

La méthode des Quadripôles Thermiques fait une analogie simple avec les systèmes électriques, le couple [tension-courant] est remplacé par le couple [flux de chaleur-température], chaque couche est représentée par une matrice 2x2 contenant toutes les propriétés thermiques.

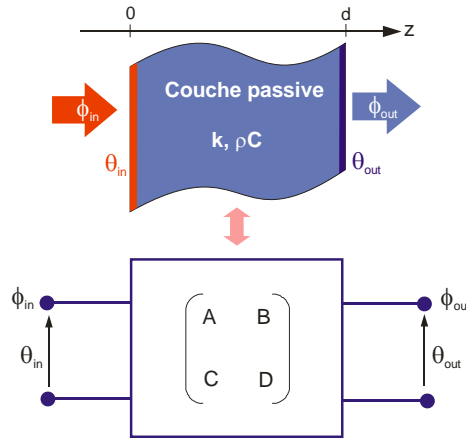


Figure 1-9 : Principe général de la méthode des quadripôles thermiques dans le cas d'une couche passive d'épaisseur d , de conductivité thermique k et de chaleur spécifique volumique ρC .

Ce type d'analogie est possible en se plaçant dans l'espace de Laplace. L'application de la transformée de Laplace à l'équation (1.26) s'écrit :

$$k_i \left(\frac{\partial^2 \tilde{T}_i(z, r, p)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{T}_i(z, r, p)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{T}_i(z, r, p)}{\partial z^2} \right) = p \cdot \rho_i C_i \cdot \tilde{T}_i(z, r, p) \quad (1.29)$$

De la même manière, on linéarise la dépendance radiale en utilisant la transformée de Hankel :

$$\frac{\partial^2 \theta_i(z, \alpha, p)}{\partial z^2} - \left(\alpha^2 + \frac{\rho_i C_i}{k_i} \right) \theta_i(z, \alpha, p) = 0 \quad (1.30)$$

Où θ_i est la température dans l'espace de Laplace-Hankel, α est la variable de Hankel.

L'équation différentielle précédente possède des solutions connues du type :

$$\theta_i(z, \alpha, p) = K_{i,1} \cosh(q_i d_i) + K_{i,2} \sinh(q_i d_i) \quad \text{avec} \quad q_i = \sqrt{\alpha^2 + \frac{\rho_i C_i}{k_i} \cdot p} \quad (1.31)$$

Le formalisme des Quadripôles Thermiques consiste à relier le couple température-flux à l'entrée et à la sortie de la couche via une matrice de transfert (2x2) :

$$\begin{bmatrix} \theta_{in} \\ \varphi_{in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \varphi_{out} \end{bmatrix} \quad (1.32)$$

Pour un matériau homogène et isotrope, les éléments A, B, C et D se déduisent de l'équation(1.31). Ainsi pour une couche d'épaisseur d , de conductivité thermique k , de chaleur spécifique C et de masse volumique ρ , les différents éléments s'écrivent :

$$\begin{aligned} A &= D = \cosh(qd) \\ B &= \frac{1}{kq} \cdot \sinh(qd) \\ C &= kq \cdot \sinh(qd) \end{aligned} \quad (1.33)$$

On voit que pour une structure multicouche, un simple produit de matrices (2x2) permettra de résoudre l'expression des champs de température et de flux.

1.3.2 Résistances thermiques d'interface

A l'interface entre deux couches thermiquement épaisses, le changement brutal des propriétés physiques du système ainsi que l'imperfection des processus de déposition des couches créent une rupture de continuité du champ de température. Un des grands avantages de la méthode des Quadripôles Thermiques est de pouvoir exprimer simplement cette discontinuité :

$$\begin{bmatrix} \theta_{in} \\ \varphi_{in} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & Z_{j/j+1} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{out} \\ \varphi_{out} \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

Ici, la notion d'impédance thermique Z est très générale puisqu'elle va tenir compte du désaccord de maille entre deux matériaux de nature différente mais aussi des processus de diffusion des phonons aux interfaces.

1.3.3 Conditions aux limites

En reprenant les hypothèses faites en début du paragraphe, nous allons formuler les conditions aux limites à la surface libre de l'échantillon et dans le substrat. Le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans une couche d'Aluminium de 10 nm d'épaisseur est donné par la relation :

$$t_D = \frac{e^2}{D_{Al}} \sim 1\text{ps}$$

On considérera dans la suite qu'une partie de la couche d'Aluminium que nous appelons « transducteur » est uniforme en température suivant l'axe z à tout instant. Dans le cadre du modèle des Quadripôles Thermiques, La matrice de transfert de cette couche s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ k_{tr} e_{tr} q_{tr}^2 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

Les substrats traditionnels sur lesquels sont déposés les multicouches sont généralement beaucoup plus épais que les couches elles-mêmes ($>100\mu\text{m}$), il peut alors être considéré comme un milieu semi-infini. Cette dernière hypothèse impose un flux nul en sortie. Pour trouver une relation liant la température et le flux à l'entrée du substrat, on suppose que celui-ci est caractérisé par la matrice de transfert d'une couche classique comme celle décrite précédemment, on obtient alors :

$$\begin{cases} \phi_{out} = 0 \\ \theta_{Sub} = \cosh(q_{Sub} d_{Sub}) \cdot \theta_{out} \\ \phi_{Sub} = k_{sub} q_{sub} \sinh(q_{Sub} d_{Sub}) \cdot \theta_{out} \end{cases}$$

En faisant le rapport du flux et de la température en entrée et en faisant tendre l'épaisseur du substrat vers l'infini on obtient :

$$\frac{\phi_{Sub}}{\theta_{Sub}} = k_{Sub} q_{Sub} \cdot \tanh(q_{Sub} d_{Sub}) \xrightarrow{d_{Sub} \rightarrow +\infty} k_{Sub} q_{Sub}$$

1.3.4 Expression de la température dans l'espace de Laplace-Hankel

En tenant compte du transducteur, le système matriciel représentant la structure décrite à la Figure 1-8, s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \theta_{tr} \\ \phi_{tr} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ k_{tr} e_{tr} q_{tr}^2 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{Métal} & B_{Métal} \\ C_{Métal} & D_{Métal} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & Z_{Métal/1} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & Z_{1/2} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_2 & B_2 \\ C_2 & D_2 \end{bmatrix} \cdot \dots \cdot \begin{bmatrix} \theta_{Sub} \\ \phi_{Sub} \end{bmatrix}$$

Ou encore :

$$\begin{bmatrix} \theta_{tr} \\ \phi_{tr} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{Sub} \\ \phi_{Sub} \end{bmatrix} \quad (1.36)$$

La température en surface dans l'espace de Laplace-Hankel s'obtient en utilisant les conditions aux limites :

$$\theta_{tr} = \frac{M_{11} + k_{Sub} q_{Sub} \cdot M_{12}}{M_{21} + k_{Sub} q_{Sub} \cdot M_{22}} \cdot \phi_{tr} \quad (1.37)$$

Le flux d'énergie à la surface libre du transducteur est apporté par le terme source $G(r)$ dont la transformée de Hankel est notée $\tilde{G}(\alpha_H)$:

$$\theta_{tr} = \left(\frac{M_{11} + k_{Sub} q_{Sub} \cdot M_{12}}{M_{21} + k_{Sub} q_{Sub} \cdot M_{22}} \right) \cdot \tilde{G}(\alpha_H) \quad (1.38)$$

Cette dernière expression donne la température à la surface du matériau dans l'espace de Laplace-Hankel. Il est difficile d'obtenir une expression analytique du champ de température dans l'espace réel à partir de cette expression. On utilise des méthodes numériques pour inverser les différentes transformées et « revenir » dans l'espace réel.

Pour effectuer la transformée inverse de Laplace, il existe différentes méthodes numériques, on peut citer par exemple l'inversion de Gaver-Stehfest[18] ou encore l'inversion de Den-Iseger[19]. Selon la complexité de la fonction à inverser, il est préférable d'utiliser l'une ou l'autre de ces méthodes. Dans le cas où la fonction à un comportement monotone comme ici, l'inversion de Gaver-Stehfest est suffisante. Pour des fonctions plus complexes, l'algorithme d'inversion de Gaver-Stehfest est instable et on utilisera plutôt l'algorithme de Den-Iseger.

L'inversion de $\theta_{tr}(\alpha_H, p)$ par la méthode de Gaver-Stehfest s'écrit :

$$\tilde{\theta}_{tr}(\alpha_H, t) = \frac{\ln(2)}{t} \sum_{i=1}^N V_i \cdot \theta_{tr}(\alpha_H, p_i) \quad (1.39)$$

Les éléments V_i sont les valeurs tabulées des nombres de Gaver-Stehfest. $\tilde{\theta}_r(\alpha_H, t)$ donne l'évolution temporelle des températures en surface dans l'espace de Hankel.

Afin de d'utiliser la forme intégrale de la transformée inverse de Hankel, on a besoin de discrétiser la variable de Hankel, la relation d'inversion s'écrit :

$$T_{ir}(r, t) = \frac{\tilde{\theta}(\alpha_0, t)}{R^2} + \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0^2(\alpha_n R)} \tilde{\theta}(\alpha_n, t) \quad (1.40)$$

où α_n représente les fréquences de Hankel discrétisées, la description de cette discrétisation est donnée en référence[20]. R représente le rayon limite utilisé pour borner les calculs numériques, on choisit R de telle sorte qu'il soit bien supérieur à la longueur de diffusion radiale. $T_{ir}(r, t)$ ainsi calculée représente le champ des températures en surface du transducteur. Nous étudierons plus en détails cette expression pour différents matériaux au chapitre 2.

1.4 Effet de la nanostructuration dans les matériaux : étude acoustique et thermique des super-réseaux

Nous allons à présent étudier les modifications qu'entraînent la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique au travers de structures 2D appelées super-réseaux. Pour ces propriétés acoustiques et thermiques uniques, les super-réseaux sont considérés comme des matériaux possédant un potentiel bien supérieur à celui des matériaux massifs et ceux dans des domaines tels que la microélectronique, l'optoélectronique et la thermoélectricité.

1.4.1 Introduction sur les super-réseaux

Un super-réseau est un empilement périodique de couches d'épaisseur nanométrique (de quelques dizaines d'angströms à quelques dizaines de nanomètres). La fabrication de ce type de structure est de nos jours bien contrôlée par croissance par épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou par déposition chimique en phase vapeur (MOCVD).

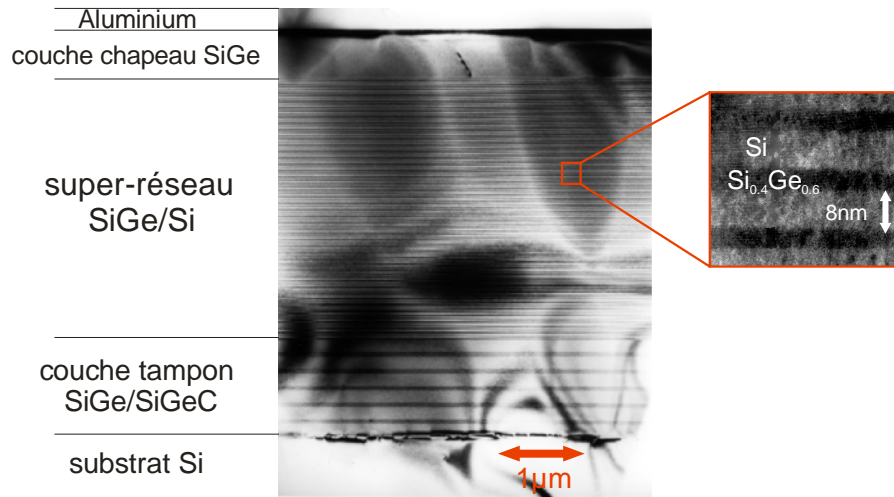


Figure 1-10 : Image MET de la coupe transversale d'un super-réseau SiGe/Si.

Le désaccord de maille (4% entre le Si et le Ge) entre les deux milieux constituant le super-réseau induit naturellement des contraintes mécaniques, il existe une épaisseur critique, dépendante de la stœchiométrie des couches, au-delà de laquelle les contraintes deviennent trop importantes et provoquent la création de défauts et de dislocations. De plus, le désaccord de maille entre le substrat et le super-réseau crée pour les mêmes raisons des contraintes mécaniques, c'est pourquoi on dépose une couche tampon (Buffer). La structure de la couche tampon est très similaire à celle d'un super-réseau dont la stœchiométrie des couches est choisie pour adapter progressivement le désaccord de maille entre le substrat et le super-réseau et ainsi réduire les contraintes.

La structuration des matériaux à ces échelles entraîne une rupture du continuum cristallin. Toutes les hypothèses basées sur un cristal infini sont donc remises en cause. Donc de façon intuitive, cette structuration va profondément affecter la courbe de dispersion des phonons et par conséquent, le transport thermique sera lui aussi affecté. De plus, lorsque le libre parcours moyen des phonons $\Lambda (= v \cdot \tau)$ est supérieur aux dimensions de la structure, les effets dits « non Fourier » deviennent significatifs. Ainsi, au sein de couches minces, le transport des phonons sera balistique, les effets d'interférence et d'interface joueront un rôle majeur.

1.4.2 Propriétés acoustiques des super-réseaux

Il est reconnu que la structuration des matériaux à l'échelle du nanomètre provoque un changement des comportements physiques. Un des effets les plus remarquables est le repliement du spectre de dispersion acoustique observé dans un super-réseau. En effet, l'empilement de couches de nature différente provoque une rupture de la symétrie cristalline, le nouveau motif périodique est la bicouche A/B du super-réseau. L'épaisseur

de cette bicouche étant supérieure à la taille d'une maille élémentaire, la zone de Brillouin apparait alors comme réduite comparée à celle des matériaux massifs constituant le super-réseau[21], dans la littérature on fait souvent référence à la mini-zone de Brillouin ou zone de Brillouin repliée.

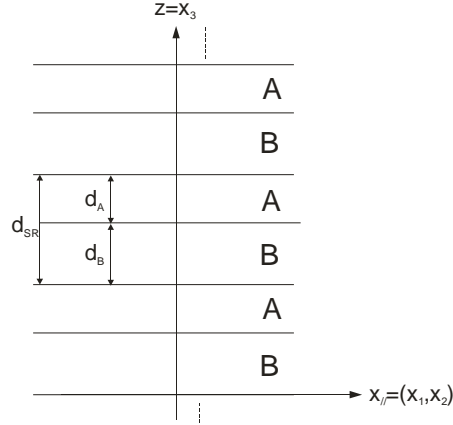


Figure 1-11 : Représentation schématique d'un super-réseau de type A/B/A/B.

S.M. Rytov[22] fut le premier à étudier la propagation acoustique dans ces milieux, les nouvelles conditions aux limites dues à la périodicité imposent que le champ de déplacement acoustique $u(z+d_{SR})=u(z)$. Les solutions en ondes planes satisfaisant cette condition sont:

$$u(z+d_{SR})=u(z)e^{jqd_{SR}} \quad (1.41)$$

où q est le vecteur d'onde acoustique du super-réseau et d_{SR} représente l'épaisseur de la bicouche ($d_{SR}=d_A+d_B$). Lorsque l'onde se propage perpendiculairement aux interfaces, l'expression de la relation de dispersion dans la limite élastique est bien connue [22-26] et s'écrit :

$$\cos(q_s d_{SR}) = \cos\left(\omega \frac{d_A}{V_{A,s}}\right) \cdot \cos\left(\omega \frac{d_B}{V_{B,s}}\right) - \frac{Z_A^2 + Z_B^2}{2Z_A Z_B} \sin\left(\omega \frac{d_A}{V_{A,s}}\right) \cdot \sin\left(\omega \frac{d_B}{V_{B,s}}\right) \quad (1.42)$$

où d_i , Z_i sont respectivement l'épaisseur et l'impédance acoustique de la couche i . $V_{i,s}$ est la vitesse de phase suivant z de l'onde de polarisation s dans le milieu i .

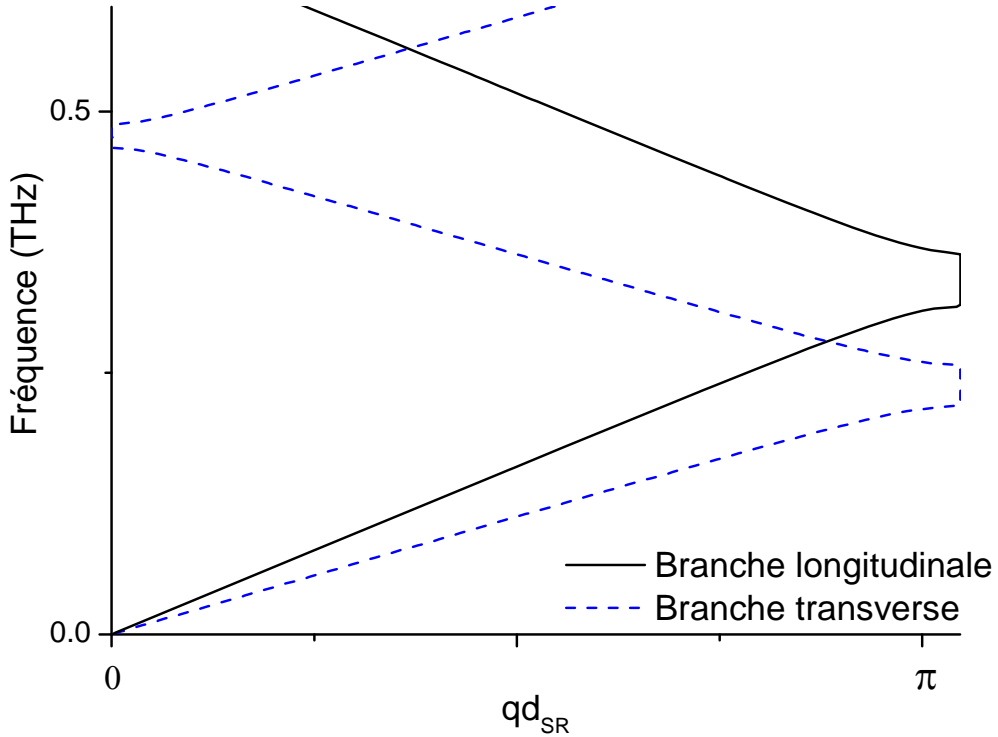


Figure 1-12 : Relation de dispersion acoustique en incidence normale dans un super-réseau Si/SiGe.

La différence d'impédance acoustique entre les milieux A et B provoque l'apparition de bandes interdites (ou gap). Ces gaps apparaissent pour des vecteurs d'onde particuliers satisfaisant à la relation de Bragg :

$$q = m \frac{\pi}{d_{SR}} \quad (1.43)$$

où m est un entier. Les bandes de fréquences interdites apparaissent alors en centre ($q=0$) et en bord ($q=\pi/d_{SR}$) de la zone de Brillouin repliée. Pour ces fréquences, le vecteur d'onde du super-réseau est imaginaire et l'onde ne peut se propager. Ainsi, par analogie avec les miroirs de Bragg optiques, on qualifie souvent un super-réseau de « miroir de Bragg phononique ». De nombreuses études Raman ont mises en évidence la présence des gaps de centre de zone [27-30]. Plus récemment, Ezzhari *et Al* [26] sont parvenus, grâce à une expérience de Pompe-Sonde, à montrer l'existence des bandes interdites en bord de zone, ce résultat sera traité en détail au Chapitre 3.

Comme le montre l'équation(1.42), la taille des gaps de fréquences est due à la différence d'impédance acoustique entre les milieux A et B. Mais ceci n'est valable que lorsque les interfaces sont supposées parfaites, une onde acoustique incidente rencontrant une interface donnera naissance à une onde transmise et à une onde réfléchié selon les lois de Fresnel. Dans ce cas seul le désaccord d'impédance entre les deux milieux intervient (Acoustic Mismatch Model). Dans le cas où les interfaces ne sont pas idéales,

les phonons subissent des diffusions aux interfaces (Diffuse Mismatch Model), ils perdent alors « la mémoire » de leur origine. Dans ce cas, la probabilité de transmission dépend du désaccord entre les densités d'état des phonons dans chaque milieu[31].

B. Yang et G. Chen ont combiné les deux approches en introduisant un paramètre spéculaire appelé P et caractérisant l'état de rugosité des interfaces[32]. Lorsque la probabilité P vaut 1, l'interface est idéale et les réflexions sont spéculaires, on retrouve alors les résultats de l'approche AMM (si P vaut 0, les interfaces sont totalement diffusantes). Lorsque $P < 1$, il existe une probabilité non nulle que les phonons soient diffusés aux interfaces, les bandes interdites sont fortement réduites voir inexistantes. Ce résultat montre que la qualité des interfaces, souvent dépendante de la méthode de croissance du super-réseau, est un paramètre primordial de l'observation des propriétés acoustiques uniques des super-réseaux. De plus, la possible sélectivité des fréquences interdites selon la périodicité et la stœchiométrie font des super-réseaux des cavités idéales pour réaliser l'équivalent acoustique d'un laser. N'ignorant pas l'impact provoqué par l'apparition des lasers dans le monde actuel, on est en droit de s'enthousiasmer devant les possibles et nombreuses applications dérivant de la réalisation d'un tel SASER³ [33].

1.4.3 Propagation acoustique en incidence oblique

Nous avons vu le cas le plus simple de la propagation acoustique en incidence normale dans un super-réseau dans la limite des grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire lorsque le milieu est considéré comme un continuum élastique. Nous allons maintenant nous intéresser au cas où l'onde acoustique se propage en faisant un angle θ par rapport à la normale aux interfaces. Il convient de remarquer que les composantes du tenseur de rigidités élastiques sont systématiquement données en fonction des axes propres du cristal, le calcul présenté n'est valable que pour des cristaux de symétrie cubique et dont l'axe x_3 coïncide avec la direction particulière (001) de croissance des cristaux. Le plan $x_{//}$ correspond au plan formé par les directions cristallines propres (100) et (010) des milieux A et B.

Deux cas sont envisageables, comme le montre la Figure 1-13.

³ Sound Amplified by Stimulated Emission Radiation

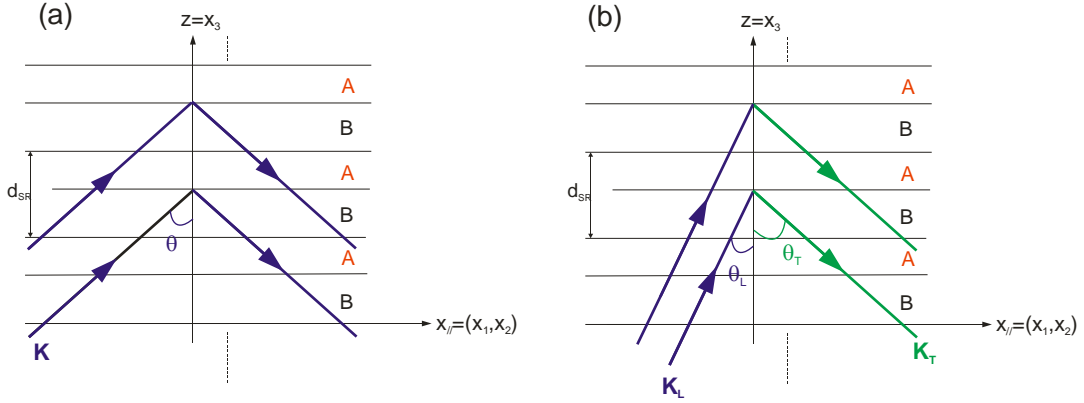


Figure 1-13 : Représentation schématique des réflexions de Bragg dans un super-réseau pour une propagation en incidence oblique. (a) Pas de conversion de mode entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. (b) Conversion de mode entre l'onde longitudinale incidente et l'onde transverse réfléchie.

Dans le cas (a) l'onde incidente de polarisation donnée arrivant à l'interface donne naissance à une onde réfléchie de façon spéculaire et à une onde transmise, ces deux ondes ont la même polarisation que l'onde incidente. Dans ce cas, aucune conversion de mode n'est envisagée. La condition de réflexion de Bragg s'écrit alors:

$$q = K \cdot \cos \theta = m \frac{\pi}{d_{SR}} \quad (1.44)$$

Où $(q \cdot \cos \theta)$ représente la composante sur $x_3 (= z)$ du vecteur du super-réseau **K**, on notera que les composantes du vecteur **K** sont $(\mathbf{k}_{//}, q)$ dans la base $(\mathbf{x}_{//}, x_3)$. Ce vecteur désigne le vecteur d'onde du super-réseau et ne doit pas être confondu avec le vecteur d'onde **k** $(\mathbf{k}_{//}, k_3)$ d'une couche individuelle, ce dernier étant relié à la pulsation et à la vitesse de phase $V(\mathbf{k}_I)$ dans le milieu I par la relation :

$$|\mathbf{k}_I| = \frac{\omega}{V(\mathbf{k}_I)} \quad (1.45)$$

Dans le cas d'un super-réseau de Si/SiGe, on voit que la dégénérescence des modes transverses peut être levée, la composante suivant x_3 des vitesses de phase des ondes quasi-transverses FT et ST étant différente. La courbe de dispersion montre que certains modes sont communs aux branches quasi-longitudinale et quasi-transverse. Instinctivement, on comprend que ces modes particuliers sont propices aux conversions de mode car ils remplissent parfaitement les conditions de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde.

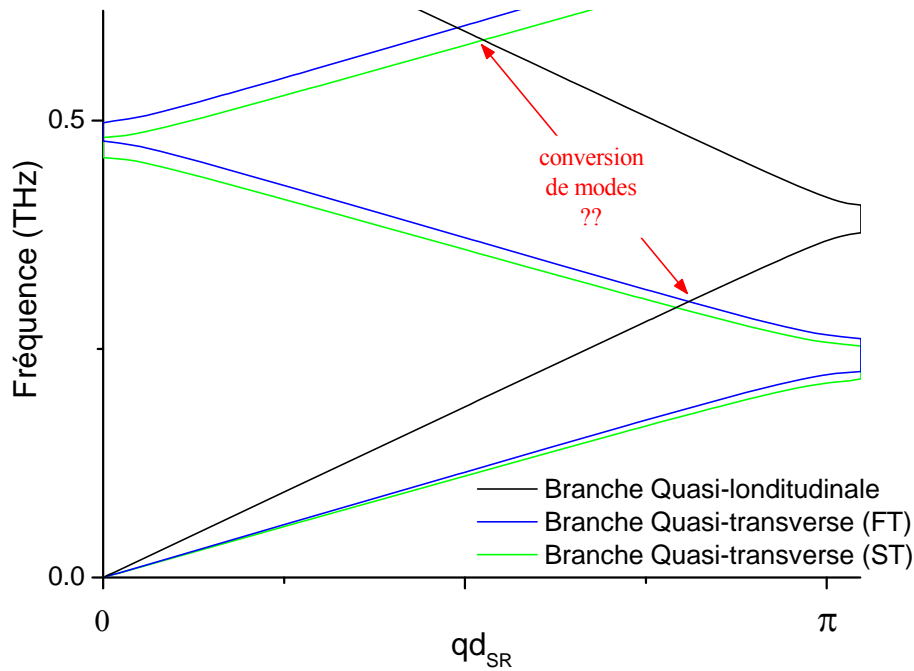


Figure 1-14 : Courbe de dispersion des phonons dans un super-réseau Si/SiGe pour une propagation en incidence oblique sans conversion de mode. L'onde quasi-longitudinale incidente se propage dans le plan(110) pour un angle θ de 30° .

Le cas Figure 1-13(b) se révèle plus compliqué à exprimer puisque dans ce cas la conversion de mode est envisagée. La condition de Bragg doit être modifiée pour faire apparaître les modifications de polarisation possibles entre les modes longitudinaux et transverses :

$$(q_L + q_T) = m \frac{2\pi}{d_{SR}} \quad (1.46)$$

Contrairement à la condition de Bragg sans conversion de mode, la somme des vecteurs d'onde L et T intervient. On s'attend donc à une modification de la position des bandes interdites mais aussi il est possible que cette condition soit vérifiée à l'intérieur de la mini-zone de Brillouin.

Réflexion- Transmission. Surface des lenteurs

Nous avons vu au paragraphe 1.1.3 qu'une propagation hors des directions propres du cristal correspondait à la propagation de 3 ondes de polarisations différentes. En tenant compte des deux milieux A et B et de la présence des interfaces, on comprend que le problème nécessite la résolution de la propagation de 12 ondes (3 ondes propagatives et 3 ondes rétrogrades dans chaque milieu).

Nous allons tout d'abord examiner la surface des lenteurs de chaque milieu obtenue par la résolution de l'équation(1.9). On trace sur la Figure 1-15, l'équivalent acoustique

de la représentation de Fresnel dans l'espace des k à l'interface entre deux milieux anisotropes. Cette représentation va nous permettre de déterminer la polarisation et les vecteurs d'onde de toutes les ondes se propageant dans le super-réseau à partir d'une onde incidente connue.

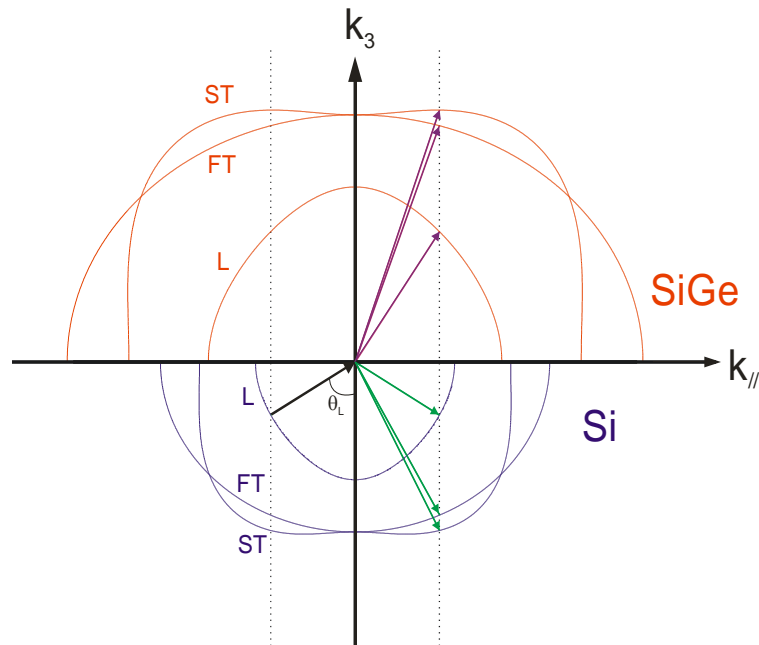


Figure 1-15 : Représentation de Fresnel de la surface des lenteurs à l'interface entre le Si et le SiGe pour une onde quasi-longitudinale incidente se propageant dans le plan (110).

Les lois de réflexion/transmission de Fresnel imposent que les ondes réfractées et réfléchies se trouvent dans le même plan que l'onde incidente. De plus, la conservation de la composante $k_{//}$ parallèle du vecteur d'onde permet de déterminer par construction l'ensemble des ondes se propageant dans le super-réseau. Le Tableau 1-1 reprend les propriétés des ondes propagatives déterminées.

Ondes	Matériau	Plan de propagation	Polarisation	Angle θ
Incidente	Si	(110)	L	60°
Propagatives	Si	(110)	L	60°
			FT	31.1°
Propagatives	SiGe	(110)	ST	28.7°
			L	35.3°
			FT	21.3°
			ST	20.1°

Tableau 1-1 : Polarisation et angle θ avec x_3 des ondes propagatives dans un super-réseau Si/SiGe.

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer le champ de déplacement acoustique \mathbf{u} dans chaque milieu, la composante temporelle des ondes planes est négligée :

$$\mathbf{u}^{A/B}(x_3) = e^{j(\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{x}_{//})} \cdot \sum_{s=1}^6 U_s^{A/B} \cdot \mathbf{n}_s^{A/B} \cdot e^{j(k_{s,3}^{A/B} \cdot x_3)} \quad (1.47)$$

où $U_s^{A/B}$ désigne l'amplitude de l'onde dans le milieu A ou B et s prend en compte la polarisation et nature propagative ou rétrograde de l'onde ($s = 1, 2 \dots 6$). Enfin $\mathbf{n}_s^{A/B}$ désigne le vecteur de polarisation (i.e. vecteurs propres associés aux valeurs propres de l'équation(1.8)). Les inconnues sont donc les amplitudes $U^{A/B}$ respectives des 12 ondes.

Conditions de continuité aux interfaces

La condition de continuité du champ des déplacements à l'interface en ($x_3 = 0$) entre A/B permet d'écrire 3 équations :

$$\mathbf{u}^A(0) = \mathbf{u}^B(0) \quad (1.48)$$

En utilisant les conditions de périodicité d'un super-réseau tel que l'équation(1.41), on déduit 3 autres équations de continuité :

$$\mathbf{u}^A(d_A) = \mathbf{u}^B(-d_B) \cdot e^{jqd_{sr}} \quad (1.49)$$

Nous avons donc besoin de six équations supplémentaires pour déterminer toutes les amplitudes.

Le champ des contraintes se détermine à partir de la loi de Hooke (équation(1.5)). Pour des ondes planes, le calcul de la dérivée est immédiat :

$$\sigma_{im} = C_{imkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} = j \cdot C_{imkl} \cdot k_l \cdot u_k \quad (1.50)$$

La seconde condition de continuité est l'égalité des contraintes acoustiques normales et parallèles à l'interface, soit les composantes σ_{3m} du tenseur des contraintes. On peut écrire les contraintes de façon similaire au champ de déplacement :

$$\sigma_{3m}^{A/B} = e^{j\vec{k}_{//} \cdot \vec{x}_{//}} \sum_{s=1}^6 U_s^{A/B} \cdot \gamma_s^{A/B} \cdot e^{jk_{s,3}^{A/B} \cdot x_3} \quad (1.51)$$

Les composantes $\gamma_s^{A/B}$ représentent une notation abrégée des différents coefficients obtenus par la loi de Hooke, ils sont fonction des éléments du tenseur C_{imkl} , des composantes du vecteur d'onde \mathbf{k} ainsi que des vecteurs de polarisation $\mathbf{n}_s^{A/B}$. En

reprenant les conditions (1.48) et (1.49), on obtient 6 équations supplémentaires pour le champ des contraintes :

$$\begin{aligned}\sigma_{3m}^A(0) &= \sigma_{3m}^B(0) \\ \sigma_{3m}^A(d_A) &= \sigma_{3m}^B(-d_B) \cdot e^{jqd_{SR}}\end{aligned}\tag{1.52}$$

On va maintenant résoudre le système à 12 inconnues, en notation matricielle cela revient à chercher les valeurs du vecteur d'onde q du super-réseau satisfaisant :

$$\det \begin{vmatrix} M_A(0) & -M_B(0) \\ M_A(d_A) & -M_B(-d_B) \cdot e^{jqd_{SR}} \end{vmatrix} = 0\tag{1.53}$$

Les matrices $M_I(x_3)$ dans le milieu I (A ou B) sont des matrices 6x6 tel que :

$$M_I(x_3) = \begin{pmatrix} n_{l,s}^{(I)} \cdot e^{j(k_{3,s}^{(I)} \cdot x_3)} \\ \gamma_{l,s}^{(I)} \cdot e^{j(k_{3,s}^{(I)} \cdot x_3)} \end{pmatrix}, \quad l=1, 2, 3 \text{ et } s=1, 2, \dots, 6\tag{1.54}$$

Vers une relation de dispersion 3D

On résout le système (1.53) avec les mêmes paramètres que ceux exprimés dans le Tableau 1-1. On obtient en fonction du vecteur d'onde du super-réseau q , la relation de dispersion pour les phonons acoustiques en incidence oblique. La courbe de dispersion est représentée sur la Figure 1-16.

Comme attendu, de nouvelles bandes de fréquences interdites apparaissent à l'intérieur de la zone de Brillouin. On observe une première bande interdite à une fréquence centrale de 330GHz, un second gap est visible autour de 650GHz. Ces deux bandes ont une largeur quasiment similaire de 70GHz. La position et la largeur de ces bandes interdites dépendent des propriétés acoustiques des matériaux ainsi que de la direction de propagation dans le super-réseau.

Ces bandes interdites intérieures résultent ici du couplage entre les modes L et ST. En traçant sur le même graphe les branches acoustiques sans conversion de modes (lignes pointillées), on voit que les fréquences centrales des gaps se situent exactement autour des points de rencontre des branches L et ST pour des fréquences de 330GHz et 650GHz. Enfin, on remarque que de façon similaire au centre et aux bords de zone, à l'approche de des fréquences interdites, la courbe de dispersion possède une tangente horizontale, ce qui signifie que ces modes ont une vitesse de groupe nulle.

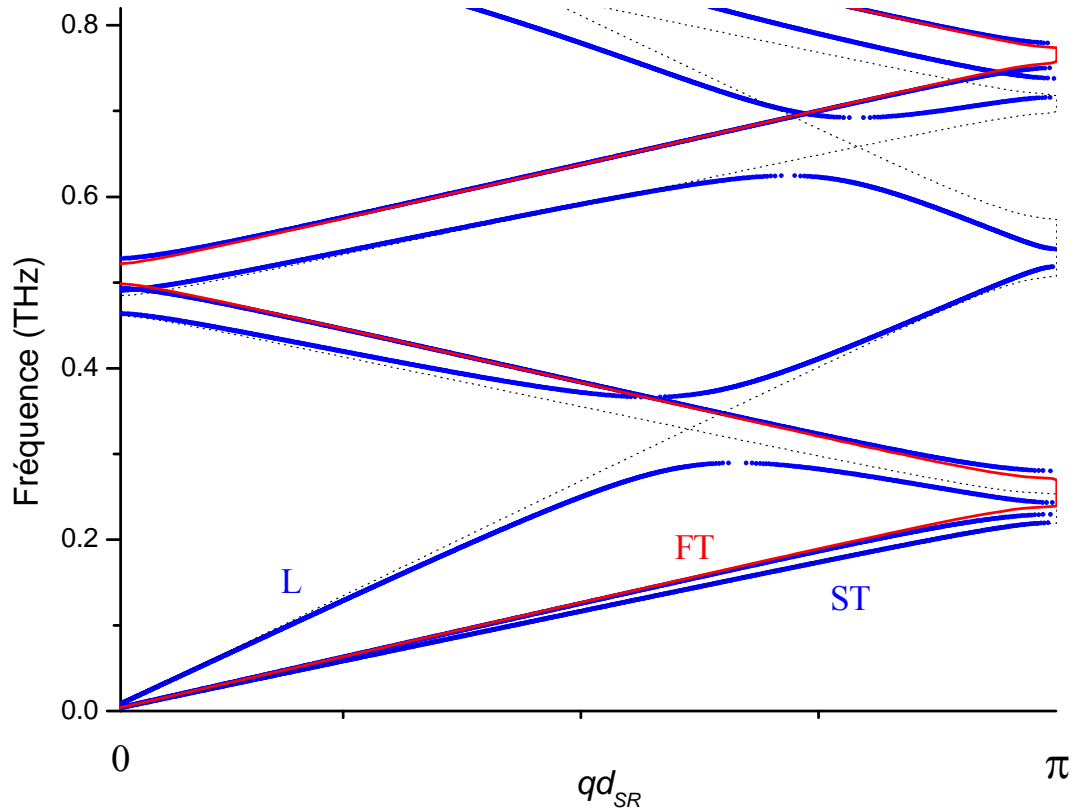


Figure 1-16 : Courbe de dispersion des phonons acoustiques en incidence oblique. Pour une onde quasi-longitudinale incidente se propageant dans le plan (110) avec $\theta_L=60^\circ$. Les lignes en pointillés représentent le cas sans conversion de mode.

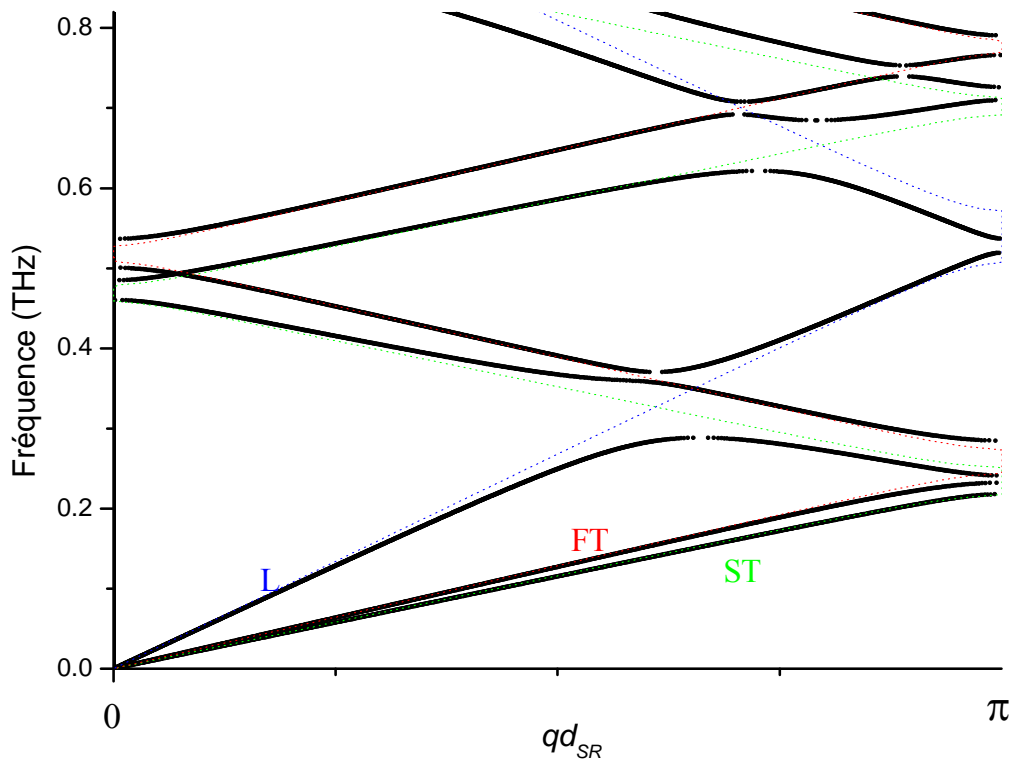


Figure 1-17 : Courbe de dispersion des phonons acoustiques dans un super-réseau Si/SiGe pour un angle de 30° par rapport au plan (100) et 60° par rapport au plan (001). Les lignes en pointillés représentent le cas sans conversion de mode.

On remarque également qu'il n'existe pas de couplage entre les modes ($L \leftrightarrow FT$) et ($ST \leftrightarrow FT$). La branche FT est donc similaire à celle calculée par le modèle de Rytov. Ceci s'explique en regardant le vecteur de polarisation des ondes.

Dans le cas d'une propagation dans le plan (110), les vecteurs de polarisation des ondes L et ST sont dans le même plan que le plan d'incidence, la polarisation de l'onde FT est perpendiculaire à ce plan, les modes FT sont alors découplés des autres. Pour une propagation dans un plan différent (Figure 1-17), il apparaît alors un couplage entre les branches ($L \leftrightarrow FT$) et ($L \leftrightarrow ST$).

L'étude de la propagation acoustique dans les super-réseaux en incidence oblique nous a permis de montrer que la sélectivité spectrale des super-réseaux pouvait être modulée selon les besoins. En contrôlant l'angle d'incidence des ondes acoustiques, on peut empêcher la propagation de certaines fréquences acoustiques. Il est bien entendu que ce résultat reste à l'heure actuelle purement théorique car si la génération d'une onde acoustique longitudinale en incidence normale est courant[26, 34], la création et le contrôle d'un angle particulier entre le vecteur d'onde acoustique et les interfaces du super-réseau se révèlent beaucoup plus compliqués à mettre en œuvre expérimentalement.

1.4.4 Propriétés thermiques des super-réseaux

La recherche de l'amélioration du facteur de mérite thermoélectrique impose des matériaux de conductivité thermique faible. L'étude des propriétés des solides montre que pour des matériaux massifs, la plus faible valeur de la conductivité est atteinte pour des alliages, favorisant ainsi les diffusions des phonons sur les défauts.

La structuration à l'échelle nanométrique permet de vaincre cette limite appelée « barrière de l'alliage » pour atteindre des valeurs de conductivité thermique plus conséquentes pour des applications thermoélectriques. La réduction de la conductivité thermique a déjà été observée et mesurée (voir Tableau 1-2) mais les phénomènes liés à cette réduction sont encore sujets à discussion. Nous allons à présent discuter des raisons possibles de cette réduction.

La déposition de couches nanométriques et la structure périodique entraînent une conséquence immédiate, le libre parcours moyen des phonons devient comparable ou supérieur aux dimensions du cristal et la loi de Fourier échoue dans la description du transport au sein des couches, c'est pourquoi on considère une valeur effective de la conductivité thermique. Dans cette valeur effective sont compris les effets d'interfaces,

les effets liés à la nature ondulatoire des phonons et le repliement du spectre de dispersion.

Au regard de l'exposé sur les différentes interactions intervenant dans le transport thermique. Nous avons vu qu'à température ambiante, le flux thermique est dégradé principalement par les processus Umklapp. Le repliement de la zone de Brillouin dans les super-réseaux peut donc favoriser ce type de processus puisque le vecteur d'onde du réseau réciproque est plus petit que dans un matériau non structuré. Ce phénomène a été étudié théoriquement par Ren et Dow [35], il apparaît que les processus mini-Umklapp⁴ ne sont pas aussi dominants que prévu puisqu'ils n'interviennent qu'à hauteur de 25% dans les processus diffusion phonon-phonon.

Le repliement du spectre de dispersion entraîne un « aplatissement » de la courbe de dispersion des phonons. La vitesse de groupe est alors diminuée par rapport à celle des phonons dans un matériau massif. Une étude de la densité de gaps en fonction de la période du super-réseau à partir de l'équation (1.42) montre que plus la période augmente, plus la densité de gaps est importante et plus la vitesse de groupe et donc la conductivité thermique est faible. Les effets d'interférences constructives et destructives dues aux multiples réflexions de Bragg sont également des processus pouvant expliquer la réduction de la conductivité thermique.

Un des effets les plus importants expliquant souvent les faibles conductivités observées est la succession de résistances d'interface produisant une série de barrières thermiques s'opposant à la propagation du flux de chaleur. Kapitza fut le premier à observer l'existence d'une discontinuité de la température à l'interface entre un solide et l'Hélium liquide. La transmission des phonons d'un milieu à un autre est limitée et l'interface agit comme une barrière thermique.

La physique des interfaces n'est pas élémentaire, seuls deux modèles permettent d'en rendre compte. Le premier, dit Acoustic Mismatch Model (AMM) considère des réflexions spéculaires, les taux de réflexion/transmission dépendent des impédances acoustiques des deux milieux et sont donnés par les relations de Fresnel. Le second, dit Diffuse Mismatch Model (DMM), considère des réflexions diffuses[31]. Les phonons diffusés perdent la mémoire de leur origine, les taux de transmission/réflexion sont calculés à partir des différences entre les densités d'états des phonons dans les deux milieux. L'utilisation de l'une ou l'autre approche dépend de la valeur du rapport entre

⁴ Le terme de mini-Umklapp est associé aux processus Umklapp dans la mini-zone de Brillouin.

l'état de rugosité de l'interface $\delta_{Interface}$ et la longueur d'onde des phonons dominants λ_{Dom} [36]:

$$\frac{\delta_{Interface}}{\lambda_{Dom}(T)} \begin{cases} \gg 0.1 \text{ (Diffusante)} \\ \ll 0.1 \text{ (Spéculaire)} \end{cases} \quad (1.55)$$

A basse température, le modèle AMM explique bien les valeurs de résistances observées[37] mais il échoue à plus haute température lorsque la longueur d'onde des phonons dominants devient comparable à la rugosité des interfaces, le modèle DMM s'applique alors. Pour les valeurs intermédiaires du rapport(1.55), les deux effets sont en compétition.

Pour une même épaisseur totale, plus la période du super-réseau est faible plus le nombre d'interface rencontré est important, plus le flux thermique est dégradé. La tendance attendue est donc une réduction de la conductivité thermique lorsque la période diminue. Cette tendance est en opposition avec le comportement tenant compte de la densité de gaps et de la nature ondulatoire des phonons.

Pour des grandes périodes, les effets cohérents sont négligeables et le nombre de résistances d'interface domine[38]. Pour des périodes plus faibles, la compétition entre les effets d'interfaces et les interférences est plus prononcée et conduit à l'existence d'une valeur minimum de la conductivité thermique en fonction de la période. Ce minimum a été prévue par Simkin et Mahan[39] et observé expérimentalement dans des super-réseaux $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ par R. Venkatasubramanian [40].

Le Tableau 1-2 présente une liste non exhaustive de valeurs de conductivités thermiques de différents super-réseaux rapportées dans la littérature.

Les comportements thermiques observés dans les différents matériaux montrent des tendances différentes. Dans certains cas les valeurs mesurées sont effectivement en dessous de celles des alliages classiques, d'autres ne montrent pas cette particularité (Chen 1998 – Huxtable 2001). Les études du comportement en fonction de la période ne montrent également pas de tendance nette. Ce manque de clarté prouve que les méthodes de déposition, la rugosité des interfaces, la nature des matériaux et les autres propriétés intrinsèques des super-réseaux jouent un rôle majeur dans la valeur de la conductivité thermique mesurée.

Depuis 2006, de nouvelles structures de type super-réseau contenant des nanoparticules ont commencé à être étudiés [41-44]. Ces structures présentent l'avantage

de cumuler les résistances d'interface avec la diffusion sur des défauts. A l'heure actuelle, ces nouveaux super-réseaux paraissent être la solution la plus prometteuse pour des applications thermoélectriques mais aussi pour contrôler de façon précise la conductivité thermique.

Auteurs	Référence	Super-réseau	Conductivité thermique mesurée (W.K-1.m-1)
Yao (1987)	[45]	GaAs/AlAs	//: 12
Yu <i>et Al</i> (1995)	[46]	GaAs/AlAs	//: 40
Lee <i>et Al</i> (1997)	[47]	Si/Ge	⊥: [1.5 - 4.5]
Chen <i>et Al</i> (1998)	[48]	Si/Si _{0.71} Ge _{0.29}	⊥ : 22 // :54
Capinski <i>et Al</i> (1999)	[49, 50]	GaAs/AlAs	⊥: [5 - 15]
Chen <i>et Al</i> (2000)	[51]	Si/Ge	⊥ : ~1.2
Venkatasubramanian <i>et Al</i> (2000)	[40]	Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃	⊥ : [0.2 – 0.8]
Borca-Tasciuc <i>et Al</i> (2000)	[52]	Si/Ge	⊥ : ~3
Huxtable <i>et Al</i> (2000)	[53]	InP/InGaAs	⊥ : ~7
Huxtable <i>et Al</i> (2001)	[11]	Si/Si _{0.7} Ge _{0.3}	⊥ : ~10
Huxtable <i>et Al</i> (2002)	[11]	Si _{0.84} Ge _{0.16} / Si _{0.76} Ge _{0.24}	⊥ : ~8.4
Chakraborty <i>et Al</i> (2003)	[54]	Si/Ge	⊥ : [2.5 – 5]
Zeng <i>et Al</i> (2006)	[43]	ErAs : InGaAs /InGaAlAs	⊥ : [1 – 4]
Koh <i>et Al</i> (2009)	[38]	AlN/GaN	⊥ : [7– 30]
Pernot <i>et Al</i> (2010)		Si/Ge	⊥ : [0.9 – 3]

Tableau 1-2 : Valeurs reportées de la conductivité thermique dans différents types de super-réseaux. Le signe // désigne la composante parallèle aux interfaces et ⊥ désigne la composante perpendiculaire aux interfaces de la conductivité thermique.

1.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de rappeler les notions essentielles de physique des solides associée aux phénomènes conductifs de transport de la chaleur par les vibrations des atomes du réseau cristallin. Nous avons tout d'abord énoncé les hypothèses du modèle harmonique tenant compte des interactions d'ordre 2 entre un atome et ses plus proches voisins. Ce modèle nous a permis d'introduire la notion de courbe de dispersion et de modes dans un cristal.

Nous avons ensuite fait état de la théorie du continuum élastique et nous avons traité du transport des ondes mécaniques dans un milieu cristallin anisotrope. Nous avons

également résolu l'équation de Christoffel dans le cas d'un cristal cubique de Si et nous avons pu tracer les vitesses de phase des ondes pouvant se propager.

Dans la seconde partie, nous nous sommes attachés à décrire les phénomènes liés au transport thermique. Pour cela, nous avons introduit les quantas d'énergie de vibration atomique que sont les phonons. Cette description quasi-particulaire permet de fournir une image simplifiée des différentes interactions entre les vibrations du réseau et qui conduisent à la propagation d'un flux d'énergie de ce que nous appelons communément chaleur. Ce flux de chaleur est par essence la résultante de toutes les interactions subit pas les phonons (limites du milieu, diffusion sur les défauts, interaction phonon-phonon ou phonon électron). Il découle de cette description toutes les propriétés macroscopiques du transport de chaleur : l'équation de Fourier.

Dans la troisième partie, nous avons introduit le formalisme des quadripôles thermiques permettant de résoudre au moyen de transformations intégrales l'équation de Fourier en coordonnées cylindriques pour des matériaux multicouches. L'équation finale obtenue est la base du modèle servant à interpréter les courbes de Thermoréfectance femtoseconde que nous allons détailler au Chapitre 2.

Enfin dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés acoustiques et thermiques de nanostructures 2D appelée « Super-réseaux ». Nous avons vu que la structuration périodique du milieu entraîne une modification de la relation de dispersion des phonons. Lorsque la direction de propagation acoustique est normale aux interfaces, il apparait des bandes de fréquences interdites en centre et en bord de la mini-zone de Brillouin. Ces bandes interdites, résultant des différences d'impédances acoustiques entre les deux matériaux constituant le super-réseau, donnent naissance à des réflexions de Bragg et montrent le caractère sélectif des super-réseaux.

Lorsque la propagation n'est pas normale aux interfaces, l'anisotropie des cristaux entraîne la conversion de certaines polarisations. Ces conversions donnent naissance à de nouvelles bandes interdites localisées à l'intérieur même de la zone de Brillouin. Ce résultat n'est pour l'heure que théorique mais il pourrait servir à accroître la sélectivité spectrale des super-réseaux et conduire à l'émergence d'un vaste champ d'applications telles que le SASER.

Enfin, nous avons traité des différents phénomènes expliquant pourquoi les super-réseaux sont des structures si prometteuses en Thermoélectricité, à savoir la réduction de la conductivité thermique à des valeurs inférieures à celles des alliages classiques. A l'heure actuelle, les raisons d'une telle réduction sont encore sujettes à discussion, mais personne

ne remet en cause les multiples possibilités offertes par les super-réseaux. C'est pourquoi après trois décennies d'études théoriques et expérimentales, ces derniers sont encore aujourd'hui source de nombreux articles.

C'est dans le but de comprendre ces phénomènes que nous avons développé une méthode thermo-optique novatrice basée l'utilisation de sources lasers femtosecondes et permettant d'identifier les propriétés thermiques de couches minces. La suite de ce manuscrit est consacrée à cette méthode.

CHAPITRE 2

MÉTROLOGIE THERMIQUE PAR MÉTHODE LASER FEMTOSECONDE SYNCHRONE ET ASYNCHRONE

Après avoir traité des propriétés de transport de chaleur dans les milieux massifs et nanostructurés, nous allons à présent nous intéresser à une approche expérimentale novatrice dans la mesure de propriétés thermiques. Si la conception puis la fabrication de micro et nanostructures sont aujourd'hui bien contrôlées, il reste un intérêt fondamental à les caractériser. Compte tenu des faibles épaisseurs mises en jeu, les méthodes de caractérisation traditionnelles n'offrent pas une résolution spatiale et temporelle suffisantes.

Le début de ce chapitre est consacré à la présentation de quelques approches expérimentales de mesures de propriétés thermiques.

Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'une d'elle : la technique de Thermoréfectance Pompe-Sonde. Nous détaillerons tout d'abord la réponse d'un matériau soumis à un train d'impulsions laser ultra-brèves. Puis nous présenterons deux méthodes d'échantillonnage optique permettant de reconstituer la réponse temporelle du matériau avec une résolution picoseconde. Nous étudierons la réponse thermique théorique de différents types de structures à partir du modèle décrit au chapitre 1 en incluant les effets cumulatifs dus au train d'impulsion laser. Enfin nous validerons le modèle en identifiant la conductivité thermique d'une couche de 50nm de SiO₂.

2.1 État de l'art de la métrologie thermique

Parmi toutes les propriétés de transport, la conductivité thermique est sans conteste la plus difficile à mesurer car elle nécessite la connaissance simultanée de trois grandeurs : une puissance, un gradient de température et une longueur comme nous le montre sa dimension ($W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$).

On distingue deux grandes classes d'approches expérimentales. Chacune se caractérise par la nature de l'excitation générant le flux de chaleur, elle peut être soit électrique (méthode directe, méthode 3ω ,...) soit optique comme la méthode flash, AC-calorimétrie ou encore la technique Thermoréfectance Pompe-Sonde.

2.1.1 Méthodes électriques

La méthode directe [55-58]

La méthode la plus classique est la méthode directe. Un flux de chaleur est imposé à une des extrémités d'un échantillon par une résistance chauffante, l'autre extrémité étant couplée à un puits de chaleur (substrat). Un thermocouple mesure le gradient de température présent dans l'échantillon sur une distance L (Figure 2-1).

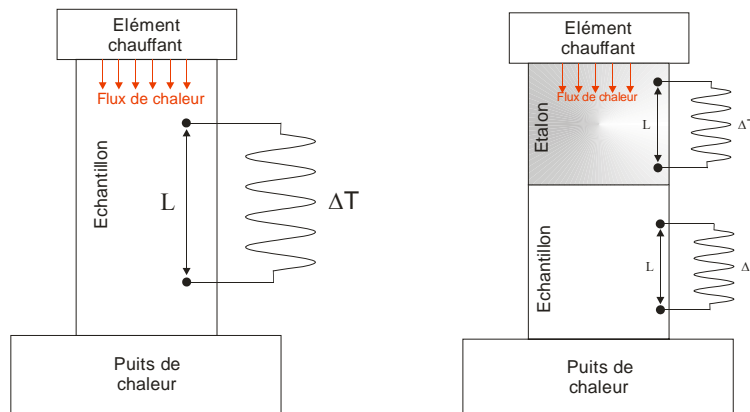


Figure 2-1 : Méthode électrique directe (Gauche) et comparative (Droite).

Lorsque le matériau est un bon isolant thermique ($k < 2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$), il existe une grande incertitude liée au flux de chaleur traversant l'échantillon et notamment aux pertes par convection-radiation. Il est possible de s'en affranchir en couplant l'échantillon à un matériau étalon (méthodes comparatives) mais dans ce cas, l'incertitude sur la conductivité thermique de l'étalon sera transmise à celle du matériau étudié. De plus, cette méthode n'est pas recommandée dans le cas des films minces car la mesure du gradient de température doit être réalisée suffisamment loin du substrat pour pouvoir négliger son influence.

La méthode 3ω [59-61]

La méthode 3ω a été développée par D.G. Cahill vers la fin des années 80, c'est à ce jour la méthode la plus répandue dans les laboratoires de recherche pour la caractérisation de couches sub-micrométriques. Dans cette méthode, l'échantillon est recouvert d'une piste métallique jouant à la fois le rôle d'excitateur et de sonde. La piste est alimentée par un courant sinusoïdal à la pulsation ω . Compte tenu du caractère quadratique de la puissance dissipée dans le matériau, l'onde thermique générée oscille à une fréquence double de l'excitation et la résistance métallique de la piste est aussi modifiée par l'augmentation de température. La différence de potentiel aux bornes de la piste contient

donc une composante à la pulsation 3ω dont l'amplitude est proportionnelle à la résistance thermique de l'échantillon. Une détection synchrone permet d'extraire l'amplitude et la phase de ce signal à 3ω . En traçant l'amplitude du signal en fonction du logarithme de la pulsation dans une gamme donnée (typiquement de 10Hz à quelques kHz), le coefficient directeur de la droite obtenue donne la résistance thermique R du film. La conductivité thermique équivalente s'écrit simplement :

$$k = \frac{e}{R} \quad (2.1)$$

où e est l'épaisseur du film.

Le grand succès de cette technique tient dans son protocole expérimental plutôt simple à mettre en œuvre et à sa capacité à extraire les conductivités thermiques de films minces indépendamment de leur capacité calorifique. Mais elle comporte aussi des inconvénients majeurs et des sources d'erreurs souvent négligées dans la littérature. Tout d'abord le matériau étudié doit être isolant électriquement, dans le cas contraire une couche d'isolant doit être déposée entre la piste et le matériau, une étape de calibration est alors nécessaire pour s'affranchir de l'influence de cette couche. De plus cette méthode ne permet pas de décorrélérer les propriétés de la couche étudiée des résistances d'interface (piste/matériau et matériau/substrat). La résistance thermique du film doit être très supérieure aux résistances d'interface. Lorsque le film est trop mince cette condition n'est plus valable et cela engendre des erreurs non négligeables sur la mesure de conductivité thermique[62].

Le SThM [63-66]

Il convient d'aborder également le cas du SThM (Scanning Thermal Microscope). Il ne constitue pas à proprement parler une technique de mesure mais plutôt un instrument s'appliquant aux protocoles décrits ci-dessus et offrant une résolution spatiale bien supérieure à toute autre technique. Cette méthode est employée pour réaliser des cartographies thermiques de surface.

Le SThM est une technique utilisant la Microscopie par Force Atomique (AFM) dont la pointe est remplacée par un thermocouple (sonde de Wollaston ou sonde thermique). Il existe deux régimes de fonctionnement. Le régime dit « pointe froide » lorsque la pointe est non alimentée et où l'échantillon est chauffé ou alimenté électriquement. Dans cette configuration, la pointe est passive et ses variations de température sont dépendantes de la température locale à la surface. En déplaçant la pointe, on réalise une cartographie thermique de surface. Le second régime est appelé « pointe chaude », on l'utilise pour déterminer les propriétés thermiques locales d'un échantillon. La pointe, alimentée

électriquement, est maintenue à une température constante par un système d'asservissement. On étudie les échanges de chaleur entre la pointe et la surface de l'échantillon[67, 68]. En modélisant la géométrie de la pointe ainsi que la nature des contacts entre la pointe et la surface il est possible d'extraire certaines propriétés thermophysiques locales de l'échantillon[55]. Ce régime est souvent associé à la méthode 3ω , la pointe jouant le rôle de la piste métallique et de sonde de température [69, 70].

Malgré tout, le SThM est une méthode délicate à mettre en œuvre. Les propriétés géométriques et physiques de la pointe (pouvant différer d'une pointe à une autre), la qualité de la surface étudiée ainsi que l'hygrométrie du milieu ambiant sont autant de sources d'erreurs possibles. Des procédures d'étalonnage de chaque paramètre sont indispensables avant toute mesure[71].

2.1.2 Méthodes optiques

Les méthodes optiques constituent des instruments très performants pour caractériser les films minces. Elles présentent l'avantage d'être sans contact, non invasives et, dans la plupart des cas, non destructives.

La méthode Flash [56, 72, 73]

La méthode « Flash » est extrêmement répandue car elle est bien adaptée à l'étude des films d'épaisseur micrométrique. Un flash lumineux (laser, lampe flash), de durée inférieure à la milliseconde, irradie une face de l'échantillon. La température est relevée sur l'autre face par un capteur (thermocouple, caméra infrarouge). Sous certaines conditions, le transport est unidimensionnel, l'expression de la composante normale à la surface de la conductivité thermique k du film s'exprime en fonction du demi-temps de montée de la température $t_{1/2}$ [55]:

$$k = \frac{1,37 \cdot \rho C \cdot d^2}{\pi \cdot t_{1/2}} \quad (2.2)$$

où ρ , C et d représentent respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique massique et l'épaisseur du film.

Ce principe de mesure est également employé dans la méthode AC-calorimétrie[56].

La technique de Thermoréflexance Pompe-Sonde

Depuis l'avènement des lasers impulsions picoseconde et femtoseconde, la technique de Thermoréflexance Pompe-Sonde s'est imposée comme un outil très

performant pour la caractérisation de couches minces, comme en témoigne l'émergence de « l'Acoustique Picoseconde » [34, 74] pour la détermination des épaisseurs de couches et leurs propriétés acoustiques [75-78].

Le principe de la Thermoréflectance Pompe-Sonde, illustré sur la Figure 2-2, est de créer une perturbation thermique dans un matériau par absorption d'une impulsion laser ultrabrève (quelques centaines de femtosecondes) appelée « Pompe ». L'énergie lumineuse absorbée est transmise aux électrons de conduction du métal qui diffusent alors au sein du film. En quelques centaines de femtosecondes ces derniers atteignent un état d'équilibre par collisions électrons-électrons.

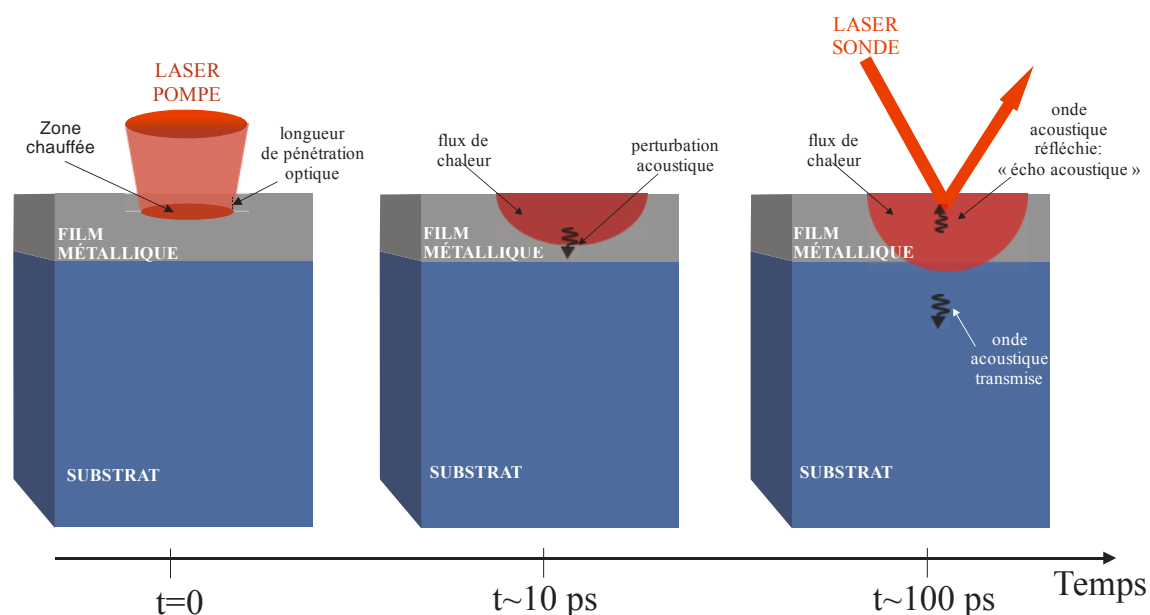


Figure 2-2 : Principe général de la Thermoréflectance.

L'énergie est ensuite transférée au réseau cristallin par interaction électrons-phonons. Le temps nécessaire à la thermalisation du bain de phonons est de l'ordre de quelques picosecondes. Une fois cet équilibre atteint, l'énergie se propage à travers toute la structure sous forme d'un flux de chaleur. Cette contrainte thermique peut aussi induire des effets de compression et de dilatation du réseau cristallin qui se propagent à la vitesse du son sous forme d'une onde acoustique. Lorsque celle-ci rencontre une interface, compte tenu du désaccord d'impédance acoustique entre les deux milieux, une partie de la perturbation est transmise, l'autre est réfléchi vers la surface donnant naissance à un écho acoustique. Toutes ces perturbations produisent des modifications de l'indice de réfraction du métal et donc un changement de réflectivité. Ces changements sont mesurés par une seconde impulsion laser non perturbatrice appelée « Sonde ». Cette dernière est réfléchi à la surface de l'échantillon, son intensité est enregistrée par une photodiode. La

réponse du matériau au cours du temps est obtenue en créant un retard entre l'excitation et l'arrivée de la sonde sur l'échantillon.

La plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés en microélectronique (Si_3N_4 , $\text{SiO}_2\dots$) ont des diffusivités caractéristiques de l'ordre de $1\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Soit pour un film de 100nm d'épaisseur, le temps caractéristique de diffusion thermique ($t = d^2/D$, D est la diffusivité thermique du film et d est son épaisseur) est de 100ps. La grande résolution temporelle de cette technique permet d'étudier ce type de films et dans certains cas de décorréler les effets thermiques des couches de celle des résistances thermiques d'interface contrairement à la méthode 3ω .

L'utilisation de cette méthode pour déterminer les propriétés thermiques est encore peu répandue car l'analyse des courbes expérimentales pour en extraire les propriétés thermiques n'est pas directe et sujette à des nombreux artefacts comme nous le verrons dans la suite. Paddock et Eesley furent les premiers à identifier les diffusivités thermiques de couches métalliques [79] en considérant un transport thermique unidimensionnel. Bien que leurs valeurs soit quelque peu inférieures aux valeurs tabulées, ils ont ouvert la voie à un nouveau champ d'investigation. H.J. Maris, père de l'Acoustique Picoseconde, et D.G Cahill l'ont utilisée à leur tour pour analyser les propriétés thermiques de structures telles que les super-réseaux [47, 80] mais aussi pour identifier des résistances d'interface entre différents métaux[81, 82]. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude détaillée de cette technique.

2.2 Réponse thermique d'un matériau à un train d'impulsions laser femtoseconde

Nous allons maintenant étudier l'expression du signal de température en surface d'un échantillon. Le problème est relativement simple lorsque le matériau revient à son état initial entre deux perturbations successives, mais lorsque ce n'est pas le cas l'accumulation de l'énergie modifie la réponse de ce dernier. Afin de pouvoir décrire les transferts de chaleur qui se produisent lors d'une expérience de Thermoréflexance Pompe-Sonde, il est nécessaire de coupler le modèle de diffusion thermique décrit au chapitre précédent avec les paramètres de l'expérience.

2.2.1 Réponse thermique impulsionnelle d'un matériau soumis à une impulsion laser femtoseconde

Au chapitre 1, nous avons décrit une approche théorique permettant de résoudre l'équation de la chaleur dans un matériau multicouche en considérant le transport radial. Pour calculer la réponse impulsionnelle de ce dernier, on utilise les propriétés du laser dans le terme source : temporellement, les temps caractéristiques de diffusion thermique étant très supérieurs à la durée de l'impulsion laser, celle-ci est considérée comme une fonction de Dirac en $t=0$, spatialement le laser est considéré comme gaussien, le terme source initial s'écrit alors :

$$\phi_r(z=0, r, t) = G(r) \cdot F(t) = A_0 e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2} \cdot \delta(t) \quad (2.3)$$

Pour utiliser la méthode des quadripôles thermiques, on résout l'équation de diffusion de la chaleur en coordonnées cylindriques dans l'espace de Laplace-Hankel[20]. En utilisant ces transformations, le terme source devient :

$$\phi_{in}(z=0, \alpha_H, p) = A_0 \left(\frac{r_0^2}{2}\right) e^{-\left(\frac{r_0^2 \alpha_H^2}{4}\right)} \quad (2.4)$$

où r_0 est le rayon du laser, α_H^2 est la variable de Hankel, p est la variable de Laplace et A_0 désigne l'amplitude du terme source. La transformée de Laplace d'un Dirac étant égale à 1. En utilisant l'équation (1.40) pour décrire la structure, on calcule numériquement l'évolution temporelle de la température à la surface.

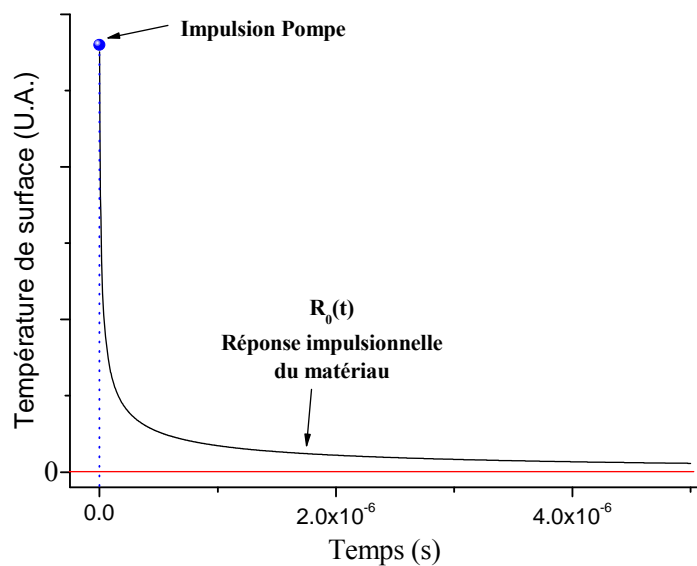


Figure 2-3 : Réponse thermique impulsionnelle de l'échantillon soumis à une impulsion femtoseconde.

On obtient la température de la surface du matériau lorsque ce dernier est soumis à une seule impulsion laser. Dans la suite, on appellera cette température: « réponse impulsionnelle du matériau $R_0(t)$ ».

2.2.2 Expression de la réponse d'un matériau à un train d'impulsions laser femtoseconde

Train d'impulsions délivré par une source laser femtoseconde

Une source laser femtoseconde délivre un train d'impulsions à la fréquence de répétition F_p , soit une période T_p . Lorsque la durée de l'impulsion est très inférieure à la période de répétition du laser alors le train d'impulsion peut être assimilé à un peigne de Dirac.

$$I_p(t) = I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(t - qT_p) \quad (2.5)$$

Le train d'impulsions pompe peut être modulé ou non en intensité par une fonction périodique $M(t)$. Expérimentalement, cette modulation est obtenue à l'aide d'un modulateur acousto-optique, la fonction $M(t)$ est généralement une fonction cosinus ou une fonction créneau.

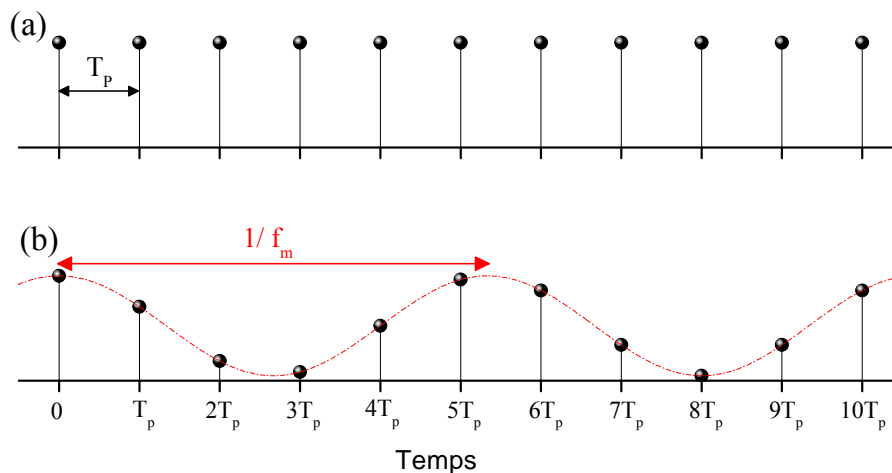


Figure 2-4 : Train d'impulsions Pompe. (a) Train non modulé de période T_p . (b) Train modulé par une fonction $(1+\cos(2\pi f_m t))$.

L'expression de la modulation sur le train d'impulsions s'écrit :

$$I_p(t) \cdot M(t) = I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} M(qT_p) \cdot \delta(t - qT_p) \quad (2.6)$$

Sur la Figure 2-4(a), la fonction de modulation est indépendante du temps et vaut 1.

Expression de la réponse thermique du matériau

Considérons que la réponse impulsionnelle du matériau $R_0(t)$ prenne la forme décrite à la Figure 2-3. Le temps nécessaire pour que la structure retrouve son état initial ($> \mu\text{s}$) est supérieur au temps séparant deux impulsions consécutives ($T_p \sim 12.5\text{ns}$). L'effet de la périodicité de l'excitation se traduit alors par la convolution entre la réponse impulsionnelle du matériau $R_0(t)$ et le train d'impulsions pompe $I_p(t)$ modulé ou non :

$$R(t) = \{I_p(t) \cdot M(t)\} \otimes R_0(t) \quad (2.7)$$

où $R(t)$ représente la réponse du matériau soumis à un train d'impulsions et le signe \otimes désigne le produit de convolution. En reprenant l'équation(2.6), l'expression de la réponse du matériau en fonction de la réponse impulsionnelle s'écrit:

$$R(t) = I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} M(qT_p) \cdot R_0(t - qT_p) \quad (2.8)$$

La Figure 2-5 montre la réponse $R(t)$ correspondant à la température en surface du matériau dans le cas où la pompe n'est pas modulée (Figure 2-5 (a)) puis modulée (Figure 2-5 (b)).

Dans les deux cas, on observe tout d'abord un régime transitoire aux temps courts qui correspond à une augmentation rapide de la température moyenne de la surface du matériau puis après quelques centaines d'impulsions on observe l'établissement d'un régime d'équilibre autour d'une température moyenne.

Dans le cas d'une excitation non modulée, lorsque le régime établi est atteint les réponses à deux impulsions laser successives sont identiques. Dans le cas d'une excitation modulée l'enveloppe du signal à la périodicité de la fréquence de modulation.

2.3 Détection des phénomènes thermiques ultra-courts - échantillonnage optique synchrone et asynchrone

Les systèmes d'acquisition actuels ne disposent pas d'un temps de réponse suffisamment court (résolution picoseconde) pour mesurer de façon directe la température en surface de l'échantillon⁵.

⁵ Pour ces mêmes raisons, l'observation expérimentale du régime transitoire aux temps courts est impossible.

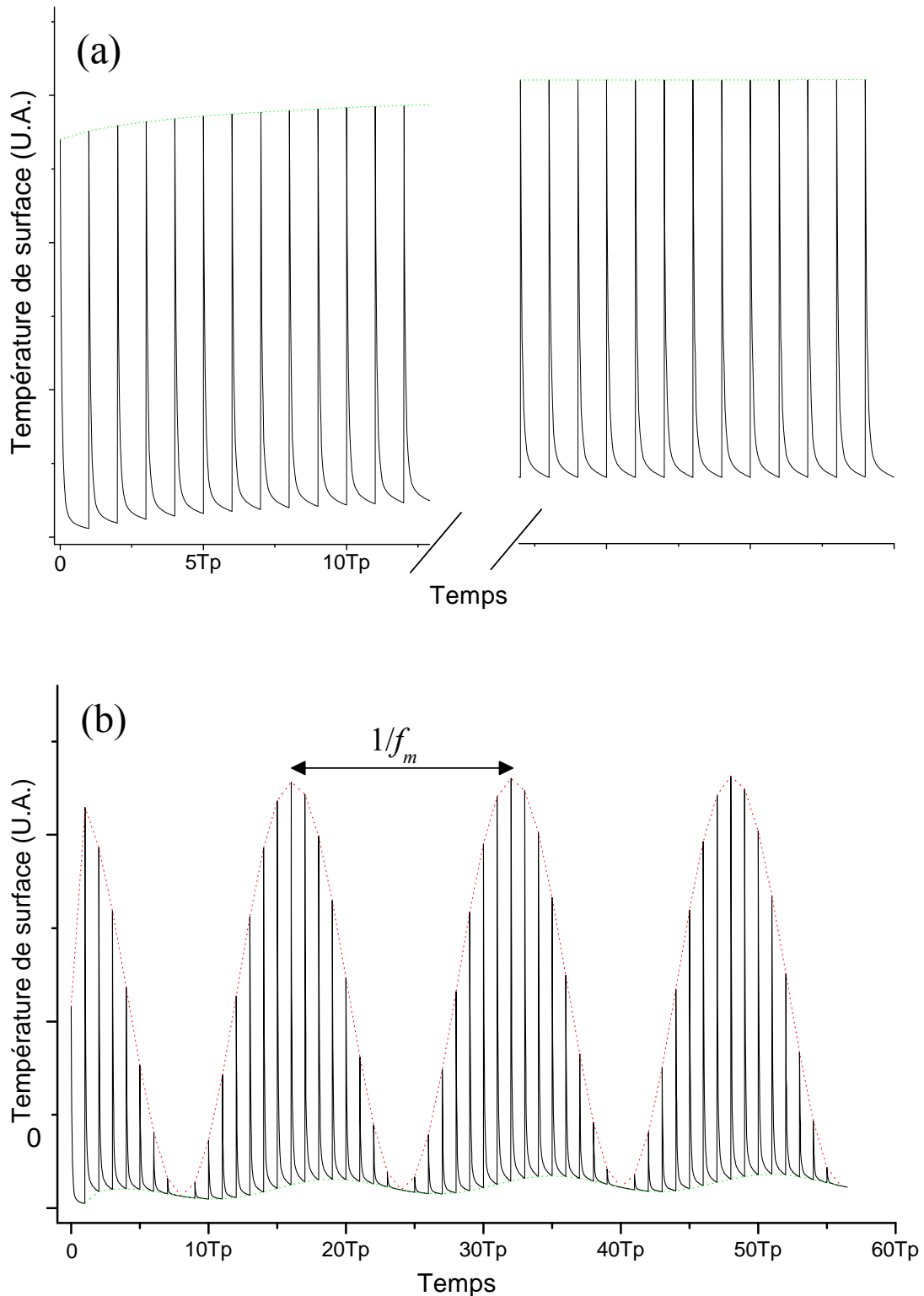


Figure 2-5 : Réponse thermique d'un matériau. (a) Cas d'une excitation non modulée. (b) Cas d'une modulation en $(1+\cos(2\pi f_m t))$.

Un échantillonnage optique de la réponse est donc nécessaire. Il est réalisé par un second train d'impulsions laser appelé Sonde agissant comme un stroboscope « éclairant » la surface à différents instants après l'excitation, fournissant ainsi une « image » de la décroissance en température via la variation de réflectivité de la surface.

Il existe deux méthodes pour « générer » le retard entre l'impulsion Pompe et l'impulsion Sonde. La plus répandue utilise une ligne à retard mécanique, dans ce cas un seul laser est nécessaire pour créer simultanément la Pompe et la Sonde, dans cette méthode les deux trains d'impulsions ont la même fréquence de répétition, c'est pour cela qu'on la nomme Technique de Thermoréflectance Pompe-Sonde Homodyne ou Synchronne. Une autre façon de générer le retard est une méthode électronique, on utilise deux cavités lasers asservies dont les taux de répétition sont légèrement différents, c'est la technique de Thermoréflectance Pompe-Sonde hétérodyne ou asynchrone.

2.3.1 Variation de réflectivité et variation de température

Le signal mesuré expérimentalement par Thermoréflectance représente la variation relative de réflectivité du film métallique. Le signal calculé théoriquement représente la variation de température de la surface. Le lien entre ces deux grandeurs est appelé « fonction de sensibilité optique $f(z)$ », son expression a été développée par Thomsen[83], Maris et Zhu[84]. Dans le cas où le matériau est soumis à une perturbation de nature thermique, la relation entre la variation de température et la variation de réflectivité s'écrit :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \int_0^{\infty} f(z) \cdot \Delta T(z, t) dz \quad (2.9)$$

La fonction de sensibilité optique correspond à un développement perturbatif au premier ordre du coefficient de réflectivité de l'échantillon[85]. Elle tient compte du fait que le faisceau Sonde pénètre dans le matériau et que son intensité réfléchi est sensible aux variations d'indice en profondeur :

$$f(z) = f_0 \cdot \left\{ \frac{\partial n'}{\partial T} \cdot \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda_0} n' z - \phi\right) + \frac{\partial n''}{\partial T} \cdot \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda_0} n' z - \phi\right) \right\} \cdot e^{-\frac{z}{\xi}} \quad (2.10)$$

$$\text{avec } f_0 = \frac{16\pi}{\lambda_0} \cdot \frac{\left[n'^2 (n'^2 + n''^2 - 1)^2 + n''^2 (n'^2 + n''^2 + 1)^2 \right]^{1/2}}{\left[(n' + 1)^2 + n''^2 \right]^2}, \quad \phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{n''^2 (n'^2 + n''^2 + 1)}{n'^2 (n'^2 + n''^2 - 1)} \right\} \text{ et où}$$

n , n' et n'' sont respectivement l'indice du matériau, sa partie réelle et sa partie imaginaire, λ_0 est la longueur d'onde du laser Sonde et ξ est la profondeur de pénétration optique définie par :

$$\xi = \frac{\lambda_0}{4\pi n''} \quad (2.11)$$

Lorsque la profondeur de pénétration optique ξ est faible devant l'épaisseur du film métallique (pour l'aluminium, $\xi = 7\text{nm}@800\text{nm}$), l'énergie lumineuse est entièrement absorbée par le film d'aluminium, les bornes de l'intégrale(2.9) peuvent être limitée à l'épaisseur du métal. De plus, le temps caractéristique de diffusion thermique dans le métal est très court ($< 30\text{ps}$ pour un film d'Al de 50nm d'épaisseur), la température au sein du film métallique est alors homogène:

$$\Delta T_{\text{Film}}(z, t) \propto \Delta T_{\text{Film}}(z = 0, t) \quad (2.12)$$

Dans l'équation(2.9), le terme de température ne dépend plus de z et l'intégrale contenant la fonction de sensibilité ne dépend pas du temps. La variation relative de réflectivité peut donc être réécrite sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \Theta \cdot \Delta T_{\text{Film}}(t) \quad (2.13)$$

avec $\Theta = \int_0^{d_{\text{Film}}} f(z) dz$. Θ est défini comme le coefficient de thermoréflectivité[86, 87], il

dépend notamment des propriétés thermo-optiques du métal ainsi que des lasers Pompe et Sonde.

Les signaux présentés dans la suite sont calculés à partir de la réponse thermique. Ils seront donc équivalents à une variation relative de réflectivité obtenue expérimentalement lorsque les conditions énoncées ci-dessus sont vérifiées.

2.3.2 Réponse optique et détection en configuration synchrone

Principe expérimental

Les impulsions laser provenant d'un oscillateur Titane : Saphir sont séparées au moyen d'un cube polarisant. Une ligne à retard est introduite sur le trajet de la sonde pour modifier la longueur du chemin et retarder son arrivée sur l'échantillon. Les deux impulsions sont ensuite recombinaées puis focalisées sur l'échantillon par un objectif de microscope. Des lames demi-onde sont insérées sur les deux bras afin d'ajuster la puissance des faisceaux arrivant sur l'échantillon. Généralement un rapport de puissance de 1/5 entre la Pompe et la Sonde est suffisant pour considérer la Sonde comme non perturbatrice.

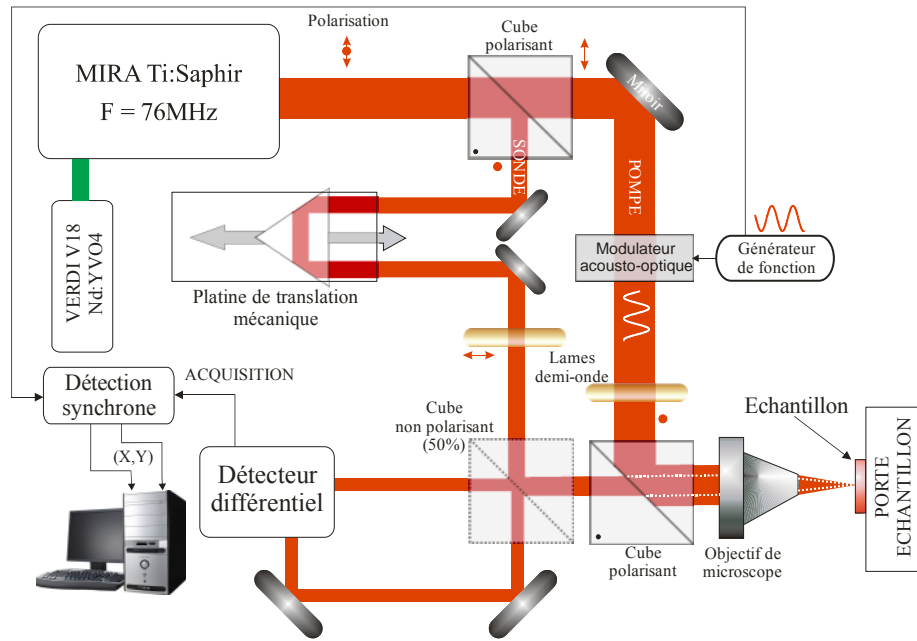


Figure 2-6 : Banc de Thermoréflexance Pompe-Sonde synchronisé utilisant une ligne à retard mécanique.

Les variations relatives d'intensité du faisceau Sonde enregistrées par le détecteur sont très faibles ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-6}) devant les différents bruits de l'expérience (fluctuations du laser, vibrations mécaniques de la platine et de l'environnement). Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, on utilise d'une part un détecteur différentiel soustrayant le faisceau réfléchi par l'échantillon avec une « référence » de Sonde non perturbée. De plus, le train de pompe est modulé en intensité à l'aide d'un modulateur acousto-optique. Une détection synchrone, placée après le détecteur, agit comme un filtre passe-bande et permet d'éliminer le spectre parasite en ne détectant que la première harmonique du signal à la fréquence de modulation. Une étude détaillée des performances du banc Pompe-Sonde synchronisé est donnée dans le manuscrit de thèse d'Hélène Michel[88].

Pour un retard Pompe-Sonde τ fixe, le train d'impulsions Sonde s'écrit :

$$I_s(t, \tau) = I_{s0} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - \tau - nT_p) \quad (2.14)$$

où I_{s0} est l'intensité de la sonde. L'échantillonnage optique $S(t, \tau)$ s'écrit comme le produit de la réponse du matériau $R(t)$ et du train de Sonde. En reprenant l'équation(2.8), on obtient :

$$S(t, \tau) = I_{p0} \cdot I_{s0} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} M(qT_p) \cdot R_0(t - qT_p) \cdot \delta(t - \tau - nT_p) \quad (2.15)$$

La Figure 2-7 représente l'évolution au cours du temps de la température (noir) de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis au faisceau Pompe modulé en intensité (rouge). Pour un retard Pompe-Sonde fixé, le train d'impulsions Sonde (peigne de Dirac vert) vient « relever » l'état du matériau (vert). Les informations extraites de la détection synchrone sont l'amplitude et la phase (ou partie réelle et partie imaginaire) de cette sinusoïde.

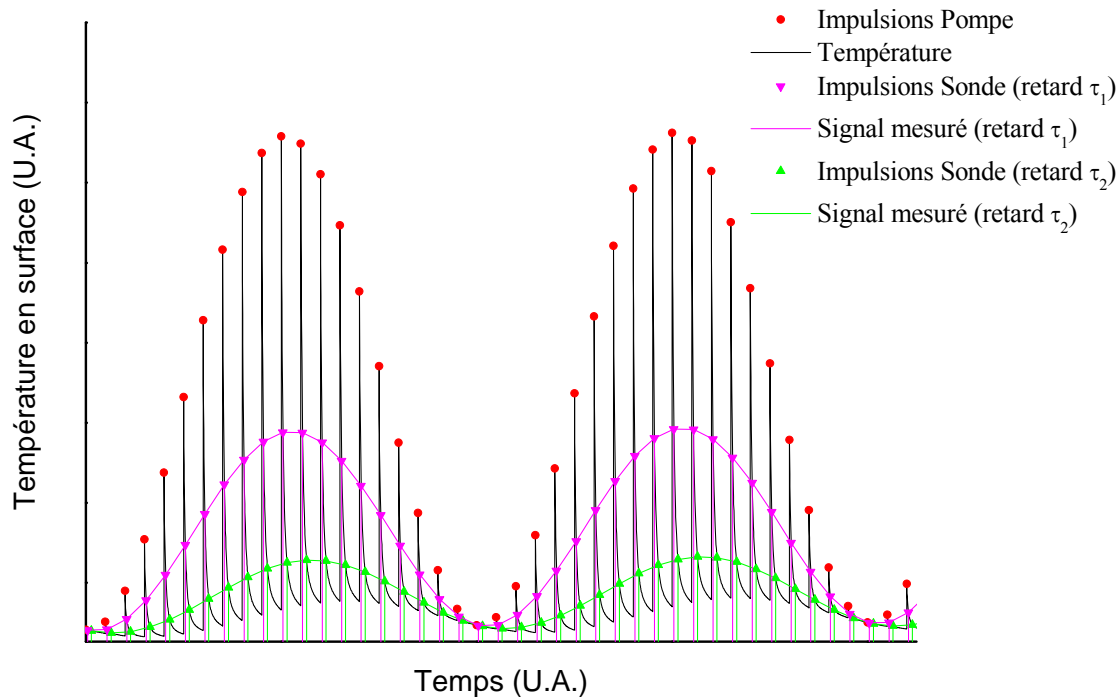


Figure 2-7 : Échantillonnage optique de la réponse par le faisceau Sonde pour deux retards fixés.

Les inconvénients de ce système sont en majeure partie liés à la présence de la ligne à retard. Celle-ci introduit des vibrations mécaniques importantes, le temps d'acquisition étant lié à la vitesse de déplacement de la platine, plus ce déplacement est rapide plus les vibrations sont importantes, la forme du signal thermique et la stabilité de la source laser peuvent s'en trouver affectées.

De plus, reconstituer l'intégralité de la réponse thermique nécessite un déplacement relatif de la platine d'environ 4 mètres (une ligne à retard « classique » offrant un déplacement d'environ 30cm). Il faut effectuer de multiples passages dans la ligne à retard, les variations de pointé ainsi que les variations de la taille du faisceau sont alors très importants et sont à prendre en compte dans la décroissance thermique.

Signal mesuré par la détection synchrone

La détection synchrone mesurant la composante spectrale du signal à la fréquence de modulation, il est intéressant d'exprimer la réponse (équation(2.7)) dans l'espace de Fourier :

$$\tilde{R}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(t) e^{-2i\pi ft} dt \quad (2.16)$$

Puis en utilisant l'équation (2.15) :

$$\tilde{S}(f_m, \tau) = I_{p0} \cdot I_{s0} \sum_{n,q=-\infty}^{+\infty} M(qT_p) \cdot R_0(\tau + nT_p - qT_p) \cdot e^{-2j\pi f_m(\tau + nT_p)} \quad (2.17)$$

En posant $m = n - q$, on obtient :

$$\tilde{S}(f, \tau) = I_{p0} \cdot I_{s0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} M(qT_p) \cdot e^{-2j\pi fqT_p} \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} R_0(\tau + mT_p) \cdot e^{-2j\pi f(\tau + mT_p)} \quad (2.18)$$

La première somme de l'expression précédente représente la transformée de Fourier de l'excitation modulée (Équation(2.6)). En utilisant les propriétés de la transformée de Fourier, ce terme est un produit de convolution dans le domaine fréquentiel entre le peigne des impulsions Pompe et la fonction de modulation :

$$\begin{aligned} I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} M(qT_p) \cdot e^{-2j\pi fqT_p} &= I_{p0} \int_{-\infty}^{+\infty} M(t) \cdot \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(t - qT_p) \cdot e^{-2j\pi ft} dt \\ &= \tilde{M}(f) \otimes \tilde{I}_p(f) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Nous allons maintenant exprimer la fonction de modulation sous la forme utilisée expérimentalement :

$$M(t) = 1 + \cos(2\pi f_m t) \quad (2.20)$$

Sa transformée de Fourier s'écrit :

$$\tilde{M}(f) = M_0 \left(\delta(f) + \frac{1}{2} \delta(f - f_m) + \frac{1}{2} \delta(f + f_m) \right) \quad (2.21)$$

De la même manière, nous exprimons la Transformée de Fourier d'un peigne de Dirac :

$$\tilde{I}_p(f) = \frac{I_{p0}}{T_p} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta\left(f - \frac{k}{T_p}\right) \quad (2.22)$$

Le résultat de ce produit de convolution est :

$$\tilde{M}(f) \otimes \tilde{I}_p(f) = \frac{M_0 I_{p0}}{T_p} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left[\delta\left(f - \frac{k}{T_p}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(f - f_m - \frac{k}{T_p}\right) + \frac{1}{2} \delta\left(f + f_m - \frac{k}{T_p}\right) \right] \quad (2.23)$$

Le spectre de l'excitation modulée est représenté sur la Figure 2-12(c).

En intégrant les résultats de l'expression (2.23) dans l'équation(2.18), on obtient l'expression fréquentielle du signal:

$$\tilde{S}(f, \tau) = \frac{M_0 I_{p0} I_{s0}}{T_p} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \left[\begin{aligned} & R_0(\tau + mT_p) \cdot e^{-2j\pi \frac{k}{T_p} (\tau + mT_p)} \\ & + \frac{1}{2} \cdot R_0(\tau + mT_p) \cdot e^{-2j\pi \left(\frac{k}{T_p} - f_m \right) (\tau + mT_p)} \\ & + \frac{1}{2} \cdot R_0(\tau + mT_p) \cdot e^{-2j\pi \left(\frac{k}{T_p} + f_m \right) (\tau + mT_p)} \end{aligned} \right] \quad (2.24)$$

Enfin, la détection synchrone ne mesurant que la composante spectrale du signal à la fréquence de modulation f_m , certains termes de l'équation précédente sont filtrés. De plus, le principe de causalité impose que pour des temps négatifs la réponse du système est nulle ($R_0(t < 0) = 0$), les parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier du signal mesuré pour un retard Pompe-Sonde τ et à la fréquence de modulation f_m s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{Re}(\tilde{S}(f_m, \tau)) &= \frac{M_0 I_{p0} I_{s0}}{2T_p} \sum_{q=0}^{+\infty} R_0(\tau + qT_p) \cdot \cos[2\pi f_m (\tau + qT_p)] \\ \text{Im}(\tilde{S}(f_m, \tau)) &= \frac{M_0 I_{p0} I_{s0}}{2T_p} \sum_{q=0}^{+\infty} R_0(\tau + qT_p) \cdot \sin[2\pi f_m (\tau + qT_p)] \end{aligned} \quad (2.25)$$

L'expression précédente est identique à celle donnée par A. Schmidt *et al*[89].

Nous allons maintenant présenter les résultats théoriques des différents signaux issus de la détection synchrone lorsque le retard Pompe-Sonde varie entre 0 et T_p (12.5ns) et pour une fréquence de modulation f_m de 1MHz.

La partie réelle du signal est caractérisée par une décroissance thermique et par un offset de température. La décroissance est liée à la dynamique de refroidissement de l'échantillon, le cosinus présent dans l'expression(2.25) tend vers 1 aux temps courts, la partie réelle est donc fortement liée à la forme de la réponse impulsionnelle à ces temps. L'offset représente quand à lui l'échauffement moyen du matériau subissant les excitations cadencées. Lors d'une mesure, cet offset est la tension moyenne détectée par la photodiode, il dépend de nombreux paramètres tels que la fréquence de modulation, les propriétés photothermiques du film métallique, la puissance des lasers Pompe et Sonde ainsi que les gains éventuels de l'électronique d'acquisition. C'est pourquoi, afin de comparer les signaux expérimentaux aux signaux calculés, on soustrait cet offset de température ou de tension en effectuant une moyenne des points avant coïncidence.

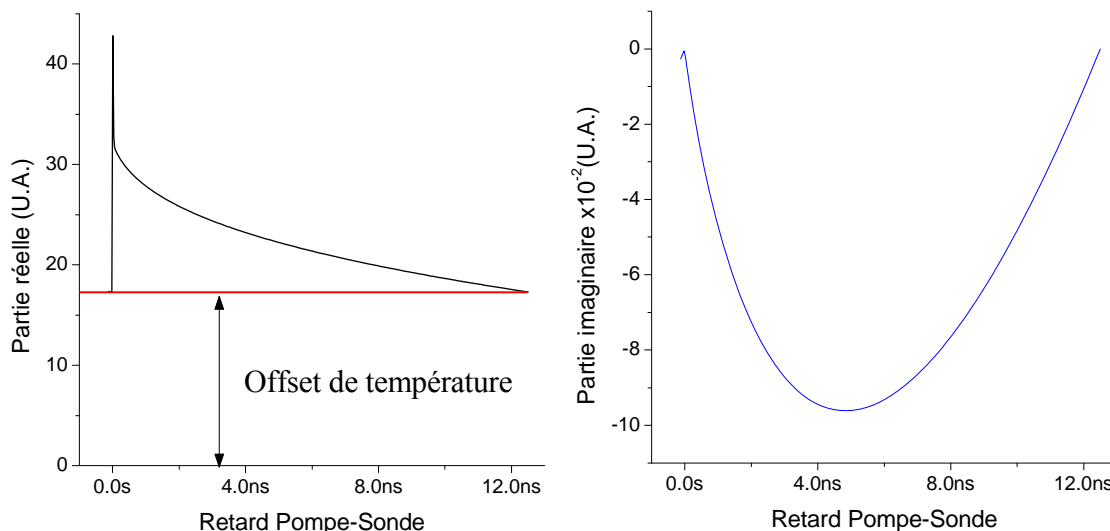


Figure 2-8 : Partie réelle et imaginaire du signal fourni par la détection synchrone.

On remarque que la partie imaginaire est périodique sur T_p et que son amplitude est environ 1000 fois moins importante que celle de la partie réelle. La fonction sinus tendant vers zéro aux temps courts, la partie imaginaire est davantage dépendante du refroidissement en profondeur du matériau. Selon la fréquence de modulation utilisée, la profondeur de pénétration thermique l ($l = \sqrt{D/\pi f_m}$) permet de « sonder » plus ou moins profondément. Il faut donc comparer la partie imaginaire pour différentes fréquences de modulation.

La détection synchrone peut également donner le module et la phase du signal. Mais toutes les informations essentielles ont déjà été exprimées dans les parties réelle et imaginaire. Ainsi, compte tenu de la différence d'amplitude, on s'attend à ce que le module soit dominé par la partie réelle, la phase contiendra quant à elle toutes les informations sur la partie réelle et imaginaire du signal.

Effet de la fréquence de modulation

Tous les signaux, issus de la détection synchrone, sont représentés sur la Figure 2-9 pour deux fréquences de modulation ($f_m = 1\text{MHz}$ et 5MHz).

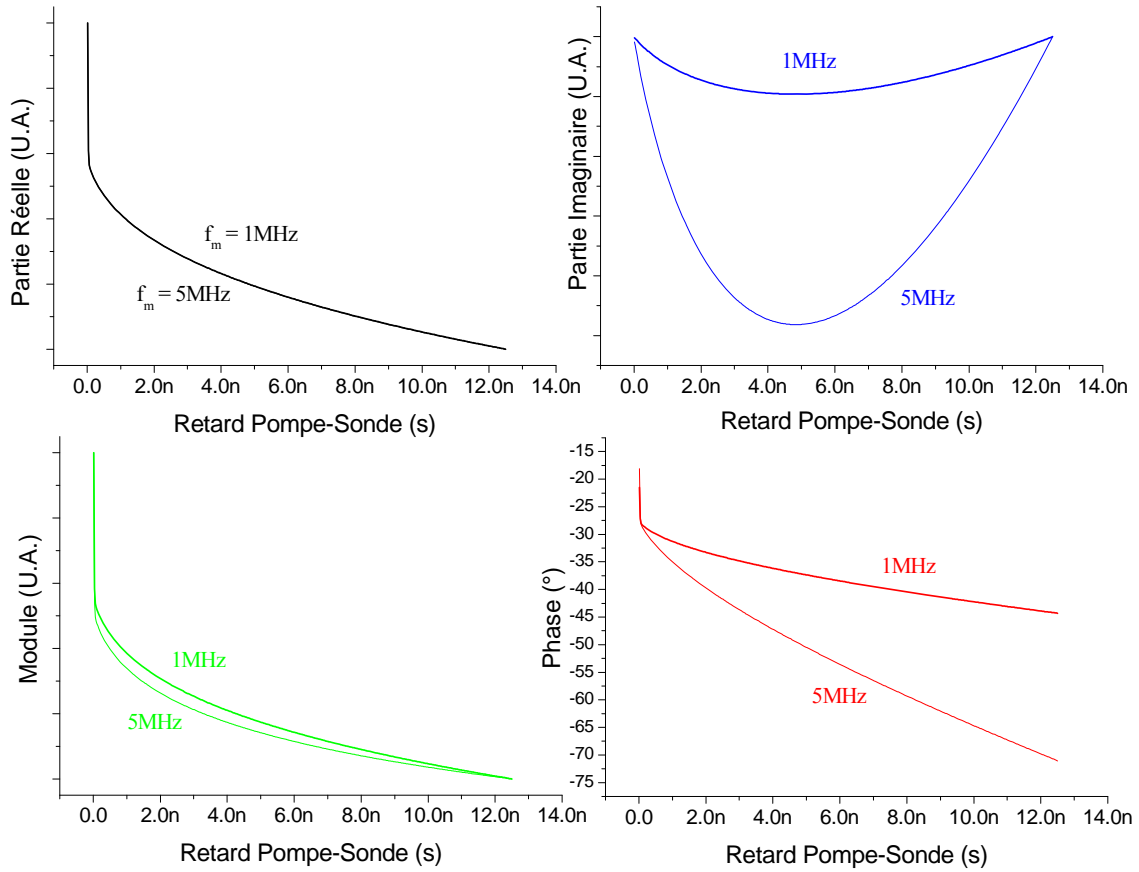


Figure 2-9 : Calcul théorique des différents signaux issus de la détection synchrone en fonction du retard Pompe-Sonde et pour des fréquences de modulation de 1MHz et 5MHz.

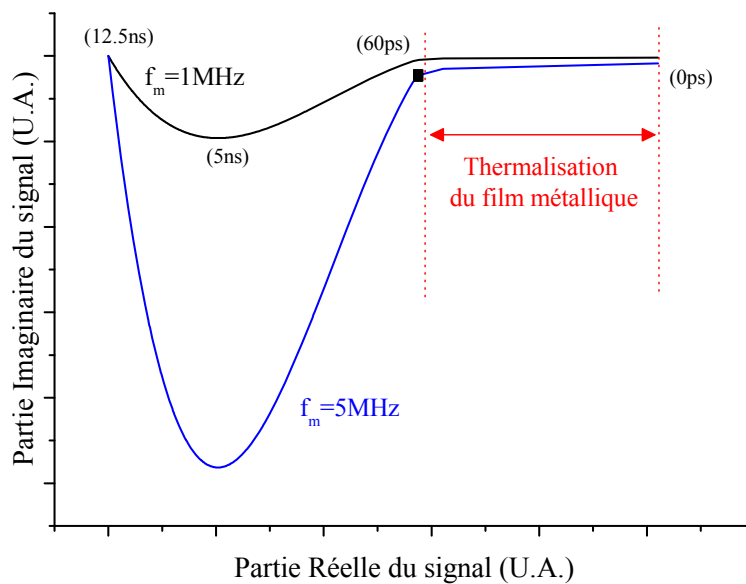


Figure 2-10 : Partie réelle en fonction de la partie imaginaire du signal pour des fréquences de modulation de 1MHz et 5MHz.

La partie réelle et le module du signal (l'offset avant coïncidence a été supprimé) sont quasiment similaires et sont très peu dépendants de la fréquence⁶, ils apparaissent tous les deux comme une « image » de la température en surface et de la dynamique de refroidissement de l'échantillon. La partie imaginaire (dont on a soustrait la valeur avant coïncidence pour une meilleure comparaison) et la phase du signal sont extrêmement dépendantes de la fréquence, elles contiennent les informations spectrales liées à la modulation de l'excitation.

Une autre représentation intéressante du signal consiste à tracer la partie réelle du signal en fonction de la partie imaginaire (Figure 2-10). La courbe présente deux régimes caractéristiques :

- entre 0 et 60ps, la courbe présente un plateau. La partie imaginaire du signal est constante la partie réelle évolue. Ce plateau est caractéristique de la thermalisation du film métallique et sa longueur dépend de l'épaisseur du film.
- La courbe prend ensuite la forme d'une « cuvette » très similaire à l'allure de la partie imaginaire. Le flux de chaleur est transmis aux couches enterrées, la contribution de la partie imaginaire dépend alors de la fréquence, plus la fréquence de modulation est élevée, plus la variation de la partie imaginaire du signal est importante. On remarque aussi que la périodicité de l'excitation se transmet à la partie imaginaire du signal, celle-ci retrouve sa valeur initiale lorsque le retard vaut T_p soit 12.5ns.

Afin de pouvoir être comparées, on a soustrait des courbes les valeurs avant coïncidence de la partie réelle et imaginaire.

De cette représentation, on comprend que la prise en compte des temps courts n'est pas nécessaire pour identifier les propriétés des couches enterrées, la partie « utile » du signal se situe après la thermalisation du film métallique.

Étude de la variation de taille du faisceau Sonde

Certains artefacts de la Thermoréfectance Pompe-Sonde utilisant une ligne à retard peuvent altérer la forme du signal et doivent être pris en compte lors du traitement des courbes expérimentales. Ainsi, regardons les effets liés à la variation de taille du faisceau Sonde due à sa divergence naturelle et au changement de longueur du chemin optique de la Sonde. Une façon simple de traiter ce problème est de considérer une variation linéaire

⁶ Une dépendance en fréquence de la partie réelle du signal apparaît à des fréquences de modulation plus élevées et est accentuée lorsque le matériau est isolant thermiquement (voir équation(2.25)).

en fonction du retard Pompe-Sonde. On suppose que le rayon de la Sonde varie entre $5\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ sur les 12.5ns . Le rayon pompe est fixé à $5\mu\text{m}$ et la fréquence de modulation est de 1MHz .

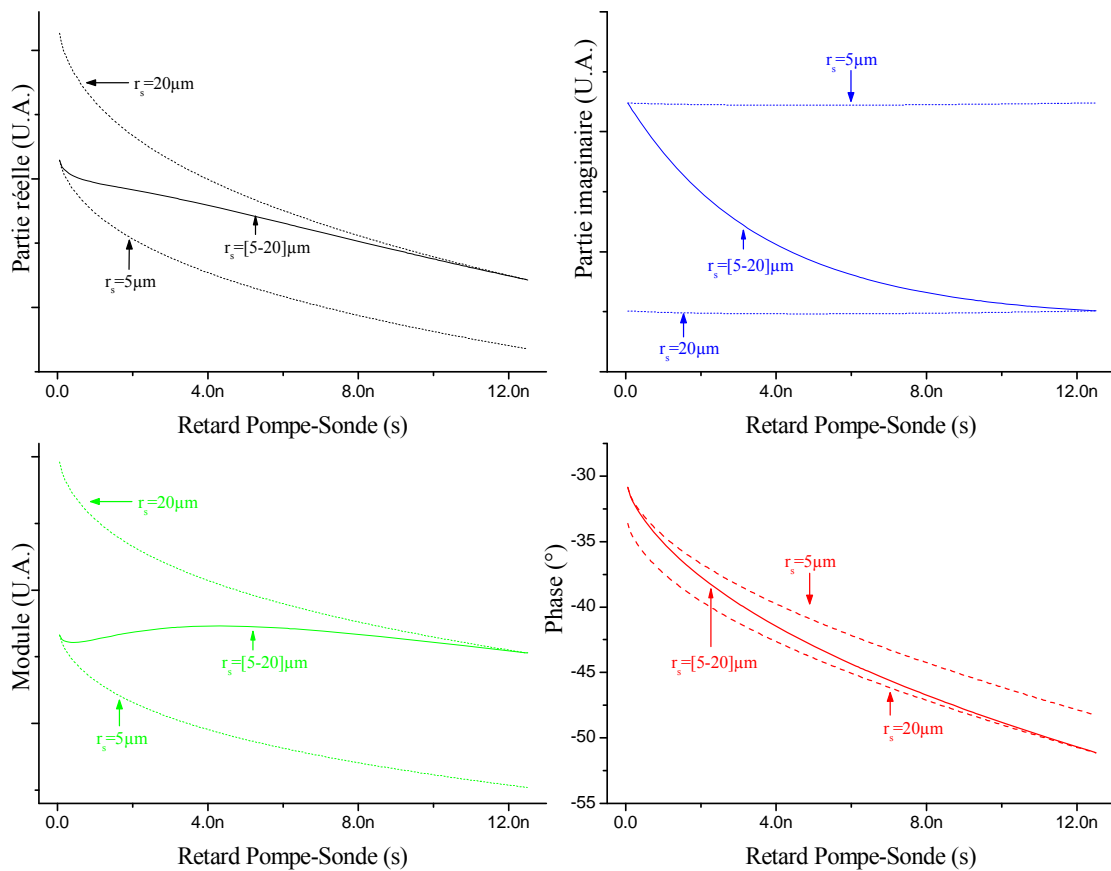


Figure 2-11 : Effet de la variation de la taille du faisceau Sonde de $5\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$ (trait continu) comparés à un faisceau de taille constante ; $5\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ (courbes en pointillées).

Les parties réelles et imaginaires du signal sont extrêmement sensibles à la variation de rayon de la Sonde au cours du retard. L'allure de ces deux signaux s'en trouve modifiée, la périodicité de la partie imaginaire est brisée et son amplitude est beaucoup plus importante que pour une Sonde de taille constante. La phase du signal est la moins affectée, ces variations sont comprises entre les phases obtenues pour un faisceau de $5\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ de rayon. Pour cette raison, D.G. Cahill [63, 90] suggère de comparer le rapport partie imaginaire sur partie réelle (équivalent à la phase) des courbes expérimentales et théoriques en utilisant une fréquence de modulation élevée (de l'ordre de 10MHz), ces paramètres minimisant l'effet de la variation de taille du laser.

Expression du signal dans le domaine fréquentiel

Tout le raisonnement précédent peut être appliqué dans l'espace fréquentiel. Certains aspects de l'excitation et de l'échantillonnage optique peuvent être compris d'une

manière un peu différente. Pour cela exprimons d'abord la réponse du matériau dans le domaine fréquentiel en écrivant la transformée de Fourier de l'équation (2.7) :

$$\tilde{R}(f) = (\tilde{M}(f) \otimes \tilde{I}_p(f)) \cdot \tilde{R}_0(f) = \frac{M_0 I_{p0}}{T_p} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \left[\begin{array}{l} \tilde{R}_0\left(\frac{q}{T_p}\right) \cdot \delta\left(f - \frac{q}{T_p}\right) + \\ \frac{1}{2} \tilde{R}_0\left(\frac{q}{T_p} - f_m\right) \cdot \delta\left(f - \frac{q}{T_p} - f_m\right) + \\ \frac{1}{2} \tilde{R}_0\left(\frac{q}{T_p} + f_m\right) \cdot \delta\left(f - \frac{q}{T_p} + f_m\right) \end{array} \right] \quad (2.26)$$

Le raisonnement dans le domaine fréquentiel est détaillé dans la Figure 2-12. L'excitation modulée prend la forme d'un peigne de Dirac de fréquence F_p et de deux « ailes » supplémentaires dont les fréquences sont $\pm f_m$. Le spectre de la réponse est donc échantillonné aux différentes harmoniques de la fréquence de pompe auxquelles viennent s'ajouter les ailes dues à la modulation pour les fréquences particulières de $(nF_p - f_m)$ et $(nF_p + f_m)$. Lorsque la fréquence de modulation prend la valeur particulière de $(F_p/2)$, il y a un recouvrement des ailes selon la relation :

$$nF_p + f_m = (n+1)F_p - f_m \quad (2.27)$$

Une conséquence directe de ce résultat est que la réponse du matériau pour une fréquence de modulation de $(F_p/2 + f_m)$ est identique à celle de fréquence $(F_p/2 - f_m)$.

Étudions maintenant le spectre de la Sonde pour un retard Pompe-Sonde τ fixé.

$$\tilde{I}_s(f) = \frac{I_{s0}}{T_p} \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \delta\left(f - \frac{s}{T_p}\right) \cdot e^{-2j\pi \frac{s}{T_p} \tau} \quad (2.28)$$

Le retard imposé à la Sonde agit comme une modulation dont la période est $(1/\tau)$ et l'enveloppe est une fonction cosinus pour la partie réelle et sinus pour la partie imaginaire (Figure 2-12).

Le signal fréquentiel reçu par la photodiode est donné par la convolution entre le spectre de Sonde et la réponse spectrale échantillonnée du matériau.

$$\tilde{S}(f) = \tilde{R}(f) \otimes \tilde{I}_s(f) \quad (2.29)$$

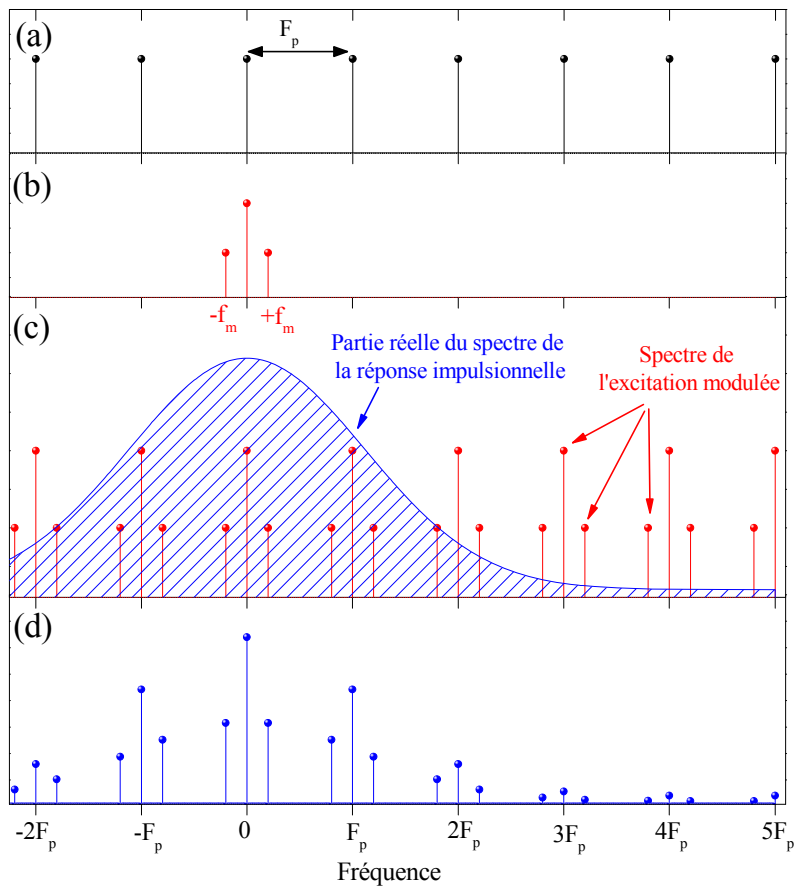


Figure 2-12 : (a) Peigne de Dirac fréquentiel du laser Pompe. (b) Transformée de Fourier de la fonction de modulation. (c) Spectre de l'excitation et partie réelle de la réponse spectrale impulsionnelle du matériau. (d) Réponse spectrale du matériau.

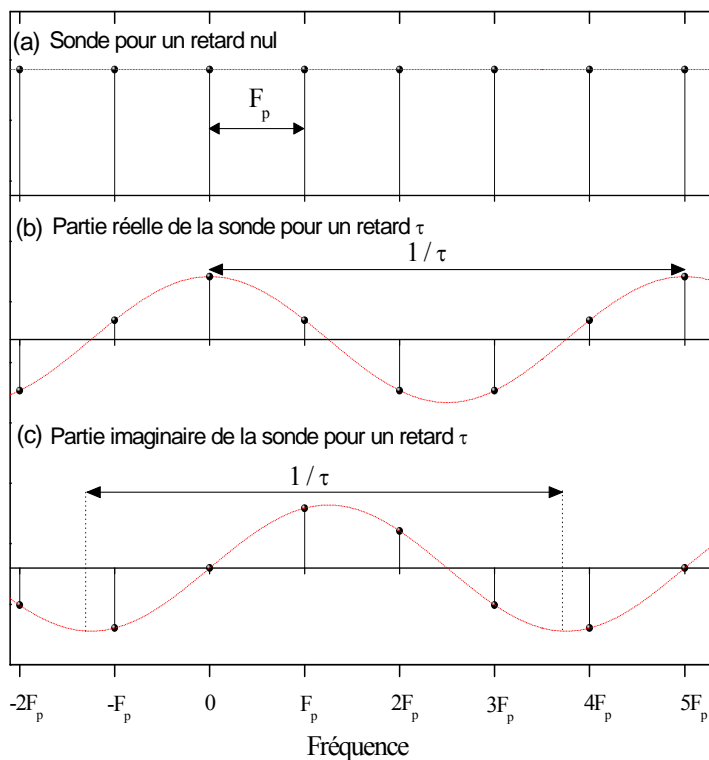


Figure 2-13 : Composantes spectrales du faisceau Sonde retardé.

Le spectre obtenu a une allure très similaire à celui représenté à la Figure 2-12-(d), c'est-à-dire un spectre discret avec pour composantes les différentes harmoniques de la fréquence de pompe, chacune entourée par les deux ailes dues à la modulation. Enfin, la détection synchrone filtrera ce peigne pour ne conserver que la composante fréquentielle à f_m .

$$\tilde{S}(f_m, \tau) = \frac{M_0 I_p I_s}{2T_p^2} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \tilde{R}_0 \left(\frac{q}{T_p} + f_m \right) \cdot e^{-2j\pi \frac{q}{T_p} \tau} \quad (2.30)$$

Cette dernière relation est équivalente à l'expression (2.25). En pratique, l'utilisation de la relation (2.25) est plus adaptée aux simulations numériques tandis que l'équation (2.30) est davantage appréciable pour obtenir une relation analytique du transfert de chaleur dans le domaine fréquentiel.

Dans ce paragraphe, nous avons présenté en détail les signaux théoriques obtenus lors d'une expérience de Thermoréfectance Pompe-Sonde synchrone. Nous avons vu que la partie réelle du signal est proportionnelle à la dynamique de refroidissement d'une structure, la partie imaginaire est, quant à elle, liée à la modulation en intensité du faisceau Pompe. Nous avons vu également que la forme du signal thermique est fortement altérée par les artefacts du montage expérimental, notamment la divergence naturelle des faisceaux gaussiens lorsque la longueur du chemin optique est modifiée par la ligne à retard. Les autres sources d'erreurs, vibrations mécaniques et variation de pointé des faisceaux, sont plus compliquées à exprimer mathématiquement.

Dans le paragraphe suivant, consacré à l'échantillonnage optique asynchrone, nous allons montrer qu'il est possible de s'affranchir de la plupart de ces artefacts en supprimant les éléments mécaniques mobiles.

2.3.3 Réponse optique et détection du signal en configuration asynchrone

En configuration asynchrone, la ligne à retard est supprimée. Les deux sources laser Titane : Saphir sont pompées par un laser Nd:YVO₄ Verdi 18W ($\lambda=532\text{nm}$). Une des sources va jouer le rôle de Pompe et l'autre de Sonde. Le principe de l'échantillonnage optique asynchrone est de décaler légèrement les fréquences de répétition des lasers Pompe et Sonde F_p et F_s respectivement. On appelle fréquence de battement F_B , la fréquence particulière définie par la relation :

$$|F_p - F_s| = F_B \quad (2.31)$$

Pour assurer la stabilité dans le temps de la fréquence de battements, les deux cavités sont asservies par un système Coherent Synchrolock.

La Figure 2-14 montre le banc de Thermoréflexance Pompe-Sonde asynchrone. En sortie des lasers, une petite partie de chaque impulsion est prélevée puis focalisée sur une photodiode deux photons pour déclencher le système d'acquisition. Les impulsions issues des deux lasers sont focalisées sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. Différentes lames demi-ondes sont insérées sur les chemins optiques pour ajuster l'intensité des faisceaux Pompe et Sonde. La sonde réfléchie par la surface de l'échantillon est ensuite collectée par une photodiode. La Pompe et la Sonde étant indépendantes, on utilise deux longueurs différentes, les résidus de Pompe pouvant être réfléchies par l'échantillon sont éliminés par des filtres interférentiels.

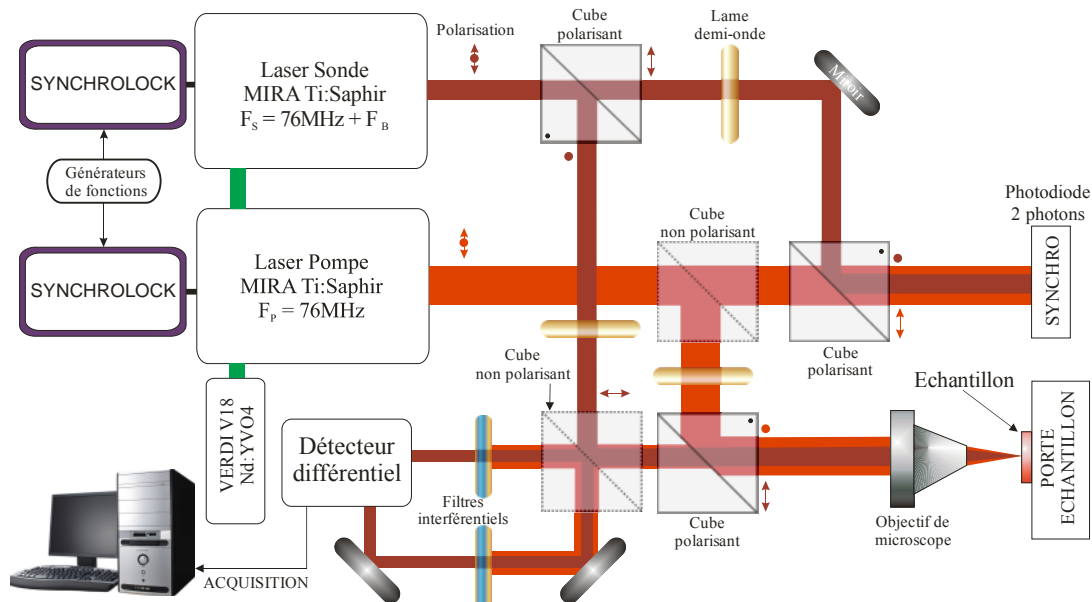


Figure 2-14 : Banc de Thermoréflexance Pompe-Sonde en configuration asynchrone.

En éliminant la platine de translation, on s'affranchit d'une part de tous les artefacts liés aux vibrations mécaniques mais aussi des variations de taille et de pointé de la Sonde. La vitesse d'acquisition du signal dépend de la fréquence de battement F_B , ce réglage est laissé libre à l'utilisateur. En pratique, on se place à une fréquence de battement de 500Hz, il faut alors 2ms pour faire l'acquisition d'un signal unique. Cette vitesse d'acquisition élevée permet de faire un grand nombre de moyennes en quelques minutes (30000 moyennes en 1minute), l'utilisation d'une détection synchrone n'est donc plus nécessaire.

La Figure 2-15 illustre le principe de l'échantillonnage optique asynchrone :

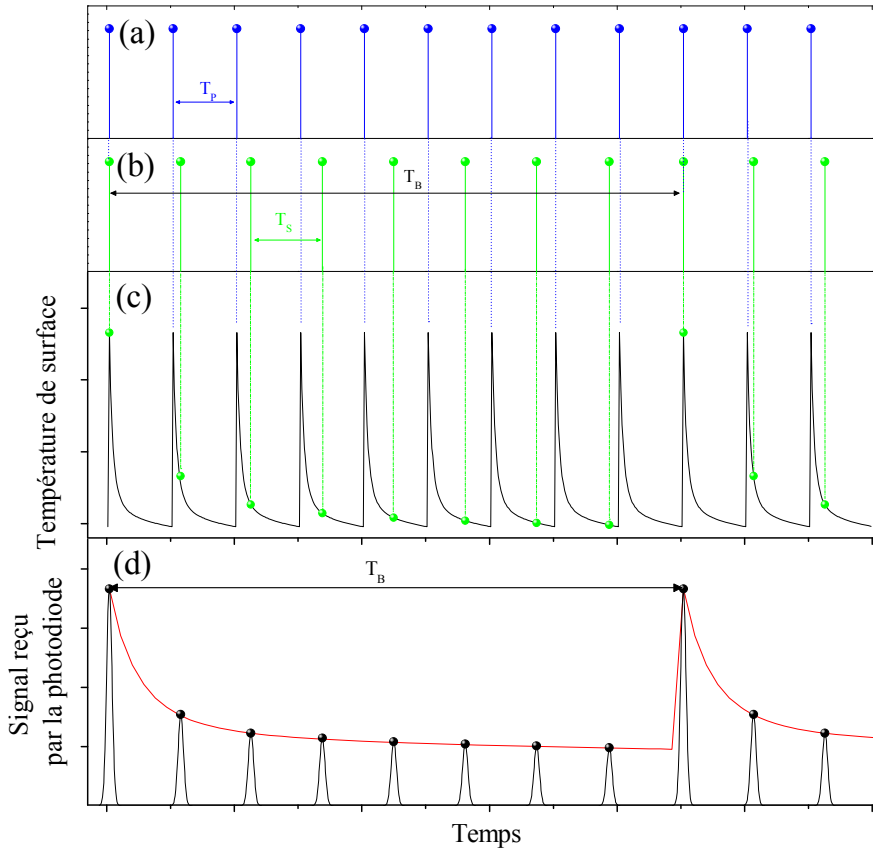


Figure 2-15 : Principe de l'échantillonnage optique asynchrone. (a) Train d'impulsions du laser Pompe de période T_p . (b) Train d'impulsions du laser Sonde de période T_s . (c) Échantillonnage optique de la réponse thermique. (d) Signal reçu par la photodiode.

La bande passante du détecteur ($\sim 8\text{MHz}$) étant inférieure à la fréquence des lasers ($\sim 80\text{MHz}$), le train d'impulsion de Sonde est filtré, le système de détection ne conserve que l'enveloppe du signal. On voit sur la Figure 2-15-(d) que l'échantillonnage asynchrone produit un effet de dilatation des temps, le signal enregistré a alors la périodicité de la période de battement. On se ramène au temps Pompe-Sonde τ par la relation :

$$\tau = T_p \cdot F_B \cdot t_{Acq} \quad (2.32)$$

où t_{Acq} représente le temps réel d'acquisition. Les expressions des intensités Pompe et de Sonde sont respectivement :

$$I_p(t) = I_{p0} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} \delta(t - qT_p)$$

$$I_s(t) = I_{s0} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT_s) = I_{s0} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT_p - n\Delta T)$$
(2.33)

où ΔT vaut $(T_s - T_p)$.

La réponse du matériau est donnée par la convolution entre la réponse impulsionnelle $R_0(t)$ et l'excitation pompe. Ce cas correspond à celui présenté sur la Figure 2-5-(a) en l'absence de modulation d'intensité. Le signal mesuré par la photodiode est le produit de la réponse et du train Sonde, on montre que l'on peut l'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
 S(t) &= \{I_p(t) \otimes R_0(t)\} \cdot I_s(t) \\
 &= I_{p0} I_{s0} \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} R_0(mT_p + n\Delta T) \cdot \delta(t - mT_p - n\Delta T)
 \end{aligned}
 \tag{2.34}$$

Nous avons effectué la transformation d'indice ($m=s-q$) où m représente la contribution de la m -ième impulsion de Pompe. En supposant que ($R_0(t < 0) = 0$), le principe de causalité permet de supprimer la partie négative des sommations. Le signal obtenu est à la forme suivante :

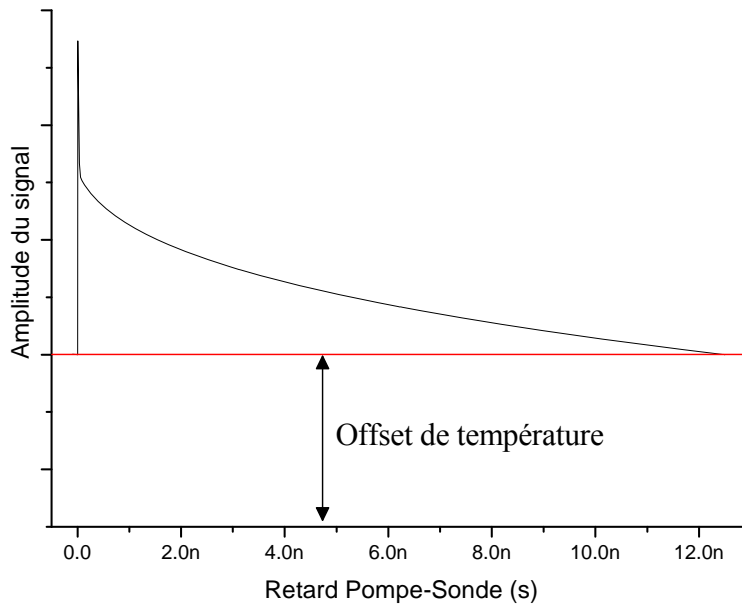


Figure 2-16 : Signal théorique de Thermoréfectance Pompe-Sonde asynchrone.

Le signal obtenu est réel, son allure est caractéristique du refroidissement du matériau entre deux impulsions Pompe consécutives, le régime observé étant un régime d'équilibre, le signal est périodique. Les températures aux temps négatifs et lorsque t tend vers T_p sont identiques. Tout comme le cas précédent, on observe un offset de température dû à l'échauffement moyen de l'échantillon. Expérimentalement, cet offset dépend aussi des propriétés photothermiques du film métallique, de la puissance du laser de Pompe, et des gains de l'électronique d'acquisition. C'est pourquoi, afin de comparer les courbes expérimentale et théorique, on doit soustraire cet offset.

Après avoir présenté les signaux en configuration synchrone et asynchrone, nous allons maintenant comparer leurs performances ainsi que les formes des signaux théoriques obtenus.

2.3.4 Comparaison des deux configurations

Les méthodes synchrone et asynchrone présentent deux différences majeures. Tout d'abord, une excitation modulée en intensité dans le cas synchrone et non modulée dans le cas asynchrone. Expérimentalement, l'utilisation d'un modulateur acousto-optique et d'une détection synchrone sont nécessaires pour améliorer le rapport signal sur bruit et détecter de très faibles variations relatives de réflectivité, ce filtrage n'est pas utile avec l'approche asynchrone compte tenu de la grande vitesse d'acquisition. Le tableau suivant présente les temps caractéristiques d'acquisition des signaux pour les deux approches.

	Synchrone	Asynchrone
Vitesse de déplacement de la platine	$V_p = 2\text{cm/s}$	X
Période de battement	X	$\Delta T = 2\text{ms}$
Variation du retard	$V_p/c = 6.10^{-11}$	$T_p / \Delta T = 6.10^{-6}$
Temps pour l'acquisition d'une période	200s (3min 20s)	2ms
Temps pour 10^5 moyennes	~ 6 années ⁷	200s (3min 20s)

Tableau 2-1 : Comparaison des temps caractéristiques d'acquisition en configuration synchrone et asynchrone.

Le temps nécessaire pour effectuer une seule acquisition du signal avec une vitesse de déplacement de $20000\mu\text{m/s}$ est identique au temps nécessaire pour faire 10^5 moyennes en configuration asynchrone. Pour obtenir des temps d'acquisition équivalents, il faudrait déplacer la platine de translation cent-mille fois plus vite soit une vitesse de 2000m/s (\sim Mach 6).

Le Tableau 2-1 ne fait pas état du rapport Signal/Bruit obtenus par l'une ou l'autre des méthodes. Le filtrage effectué par la détection synchrone accélère l'acquisition du signal. Pour comparaison, un même rapport Signal/Bruit est obtenu en effectuant 145 moyennes réflectométriques (durée de l'acquisition ~ 45 minutes et pour une vitesse de déplacement

⁷ Cette valeur ne fait pas état du rapport signal sur bruit mais uniquement du temps d'acquisition pour un nombre de moyennes.

de la platine de $18.33\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) en utilisant une détection synchrone et 2×10^5 moyennes (~ 7 minutes) en configuration asynchrone[88].

La seconde différence majeure concerne la génération du retard Pompe-Sonde. En configuration synchrone, la Sonde est à la même fréquence que la Pompe et la longueur du chemin optique est modifiée. Le retard Pompe-Sonde est fonction de la position de la platine, spectralement cela se traduit par l'existence de parties réelle et imaginaire de la Sonde, le signal est échantillonné aux différentes harmoniques de la fréquence de Pompe auxquelles viennent s'ajouter de part et d'autre des ailes dues à la modulation (Figure 2-12-(c)).

Dans l'approche asynchrone, les fréquences de répétition sont différentes, le retard évolue donc de façon linéaire avec le temps. Spectralement, le signal obtenu est échantillonné aux différentes harmoniques de la fréquence de battement. Cette approche ne fournit donc aucune information sur la partie imaginaire du signal thermique.

La comparaison entre les signaux issus des deux méthodes d'échantillonnage sont présentés sur la Figure 2-17.

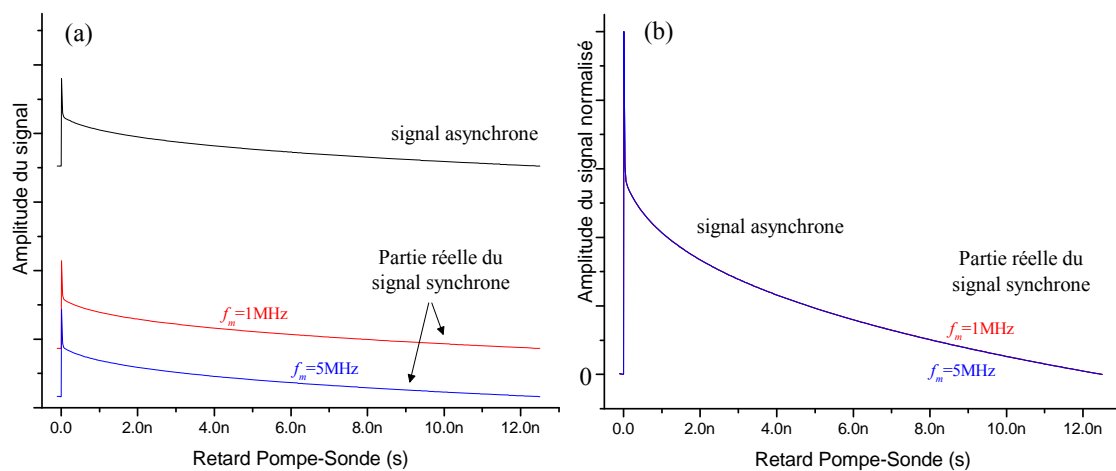


Figure 2-17 : Comparaison des signaux obtenus par l'échantillonnage optique synchrone avec des fréquences de modulation de 1MHz, 5MHz et asynchrone. (a) Signaux avec offset de température et non normalisés. (b) Signaux sans offset de température et normalisés à 1.

Les signaux présentent des offsets différents, mais si l'on soustrait ce dernier et que l'on normalise les signaux, on observe que ceux-ci se superposent. Il n'y a donc pas de différence entre la partie réelle de l'échantillonnage synchrone et le signal asynchrone⁸. Pour cette raison dans la suite, on désignera l'un ou l'autre de ces signaux par le terme d' « Amplitude » du signal.

⁸ Comme précédemment, pour des matériaux très isolants, des différences sont observables pour des fréquences de modulation élevées (voir équations(2.25) et(2.34)).

Les deux méthodes d'échantillonnage optique étudiées présentent chacune des avantages et des inconvénients différents pour la métrologie thermique. Expérimentalement, la méthode asynchrone permet de faire l'acquisition d'un signal à très grande vitesse et d'éliminer tous les artefacts pouvant altérer la forme du signal : variation de taille de faisceau, vibrations mécaniques, signal de pompe résiduel... Mais en supprimant la modulation d'intensité et la détection synchrone, on élimine des informations sur la partie imaginaire du spectre thermique. Pour la métrologie thermique, les deux méthodes paraissent donc être complémentaires.

2.4 Métrologie thermique – Problème direct et fonctions de sensibilité

Comme nous avons vu, l'identification des propriétés thermiques à partir des courbes de Thermoréfectance ne peut être réalisée à l'aide d'un modèle thermique seul, il est nécessaire de le coupler avec les propriétés intrinsèques de l'expérience ainsi que les différents artefacts présents. La méthode asynchrone est à ce titre l'approche la plus robuste. Néanmoins, l'utilisation simultanée de deux sources lasers femtosecondes asservies est à ce jour peu courante et l'échantillonnage synchrone est de loin l'approche la plus répandue.

Les premières identifications de diffusivités thermiques de métaux par technique synchrone furent présentées par Paddock et Eesley[79] en 1986. Leur modèle thermique était unidimensionnel et ils ne prenaient pas en compte les effets cumulatifs dus au taux de répétition du laser. Les valeurs identifiées sur les différents métaux étaient très éloignées des valeurs tabulées (26% d'erreur sur Ti, 45% sur Fe).

En 1996 et toujours à partir d'un échantillonnage synchrone, W.S. Capinski et H.J. Maris proposèrent une expression du signal issue de la détection synchrone en tenant compte du train d'impulsions Pompe ainsi qu'une amélioration du montage expérimental réduisant les effets de variations de pointé du faisceau Sonde en utilisant une fibre optique monomode[91].

En 2004, D.G Cahill proposa une analyse fréquentielle des signaux de Thermoréfectance[90]. L'équation de propagation unidimensionnelle de la chaleur est résolue en utilisant un algorithme itératif de Feldman[92]. Dans certains cas, le signal théorique est corrigé par un terme décrivant le transfert de chaleur radial[93]. Contrairement aux études antérieures, l'identification est faite en utilisant le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle du signal, ce rapport étant moins sensible aux variations de taille de la sonde.

Dernièrement, un modèle thermique identique à celui que nous avons développé au chapitre 1 a été publié par A. Schmidt et G. Chen pour étudier les propriétés thermiques de liquides[94] ainsi que l'anisotropie du graphite[89].

Dans la suite, nous allons étudier la réponse théorique de différentes structures. La résolution de ce problème direct nous permettra d'évaluer les sensibilités du modèle aux différentes propriétés thermiques. Cette étude est nécessaire pour déterminer les paramètres pouvant être identifiés, les paramètres devant être fixés et les corrélations existantes entre certaines grandeurs.

On définit la fonction de sensibilité $Sens(p)$ à un paramètre p par la relation :

$$Sens(p) = \frac{f_{Th}(t, p + \Delta p) - f_{Th}(t, p)}{\Delta p} \cdot p \quad (2.35)$$

où p est le paramètre étudié et f_{Th} représente la température théorique calculée par l'expression (2.24) ou (2.34). En pratique, on évalue cette grandeur par différences finies en attribuant au paramètre p une variation de 0.1%.

L'amplitude des signaux expérimentaux et théoriques (Figure 2-17) est de la forme :

$$S(t) = A \cdot f(t) + B \quad (2.36)$$

où A et B sont deux paramètres inconnus représentant respectivement un facteur d'amplitude de la décroissance $f(t)$ et l'offset de température. On comprend que les constantes A et B dépendent intrinsèquement des paramètres expérimentaux mais aussi des propriétés du matériau. La perte du régime transitoire, décrit à la Figure 2-5, rend leur identification impossible et les laisser comme paramètres libres provoque une « surparamétrisation » du problème. Nous avons donc pris le parti d'étudier uniquement la forme de la décroissance $f(t)$ en nous affranchissant des constantes A et B .

Expérimentalement, l'offset B est soustrait en calculant la valeur moyenne des points juste avant coïncidence. Numériquement, les calculs des temps négatifs proches de zéros sont impossibles car le modèle est divergent en zéro, on utilise alors la périodicité du signal et on soustrait la valeur du signal lorsque le retard tend vers la période du laser T_p . On s'affranchit du facteur d'amplitude A en normalisant l'aire sous la courbe.

La plus grande partie du travail expérimental réalisée au cours de cette thèse porte sur l'identification des propriétés thermiques à partir des signaux obtenus par la méthode asynchrone. L'intérêt sera donc porté plus particulièrement sur l'amplitude du signal. Les

sensibilités paramétriques à la phase ne seront présentées que dans le cas du substrat semi-infini pour illustrer l'intérêt de la modulation de fréquence dans un cas particulier.

2.4.1 Couche d'Aluminium sur substrat semi-infini

Nous allons considérer le cas simple d'une couche d'aluminium de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur déposé sur un substrat semi-infini (de quelques μm à plusieurs centaines de μm). Cette modélisation ne fait intervenir que 6 paramètres. Trois paramètres pour la couche d'aluminium (épaisseur, chaleur spécifique et conductivité thermique), deux paramètres pour le substrat (chaleur spécifique et conductivité thermique) ainsi que la résistance thermique de contact entre l'aluminium et le substrat.

La profondeur de pénétration optique dans l'aluminium est de $7\text{nm}@800\text{nm}$ et les différents matériaux sont considérés isotropes.

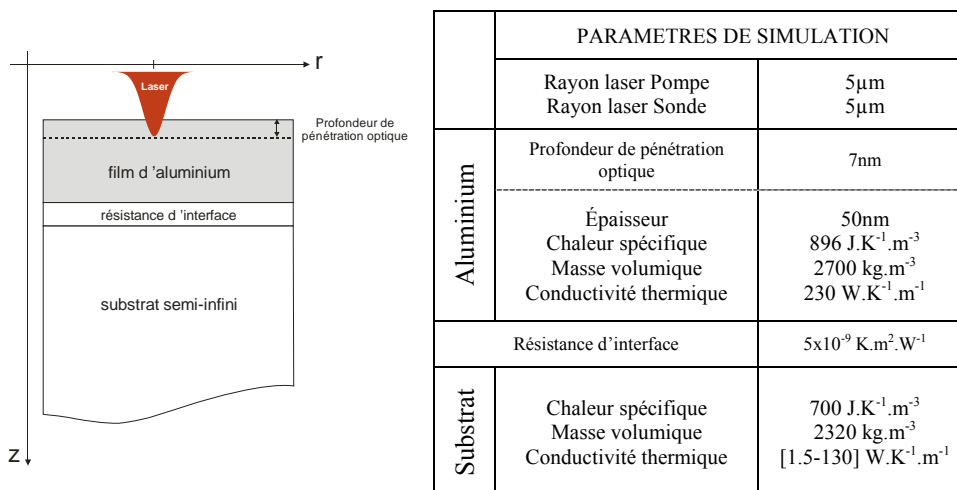


Figure 2-18 : Modélisation d'une couche d'aluminium sur un substrat semi-infini.

La Figure 2-19 montre le signal calculé pour 4 substrats de conductivités thermiques différentes. Les valeurs choisies sont $1.5\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (SiO_2), $10\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (alliage SiGe), $60\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (germanium Ge) et $130\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (silicium Si). Ces valeurs sont proches de celles des matériaux étudiés expérimentalement. Les courbes présentées en Figure 2-19- (a) sont normalisées. L'allure des décroissances thermiques est intuitive, plus le substrat est isolant et plus la décroissance est lente.

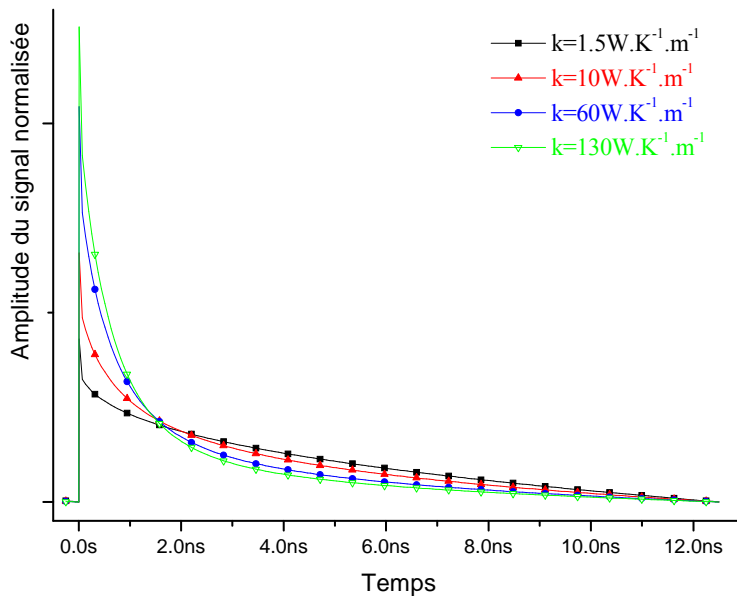


Figure 2-19 : Amplitude des signaux théoriques pour différentes conductivités thermiques de substrat.

Étude des sensibilités du signal asynchrone

Les courbes de sensibilité du signal asynchrone pour le substrat de $130 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ sont présentées sur le graphe suivant. L'allure des courbes pour les autres substrats est quasiment identique.

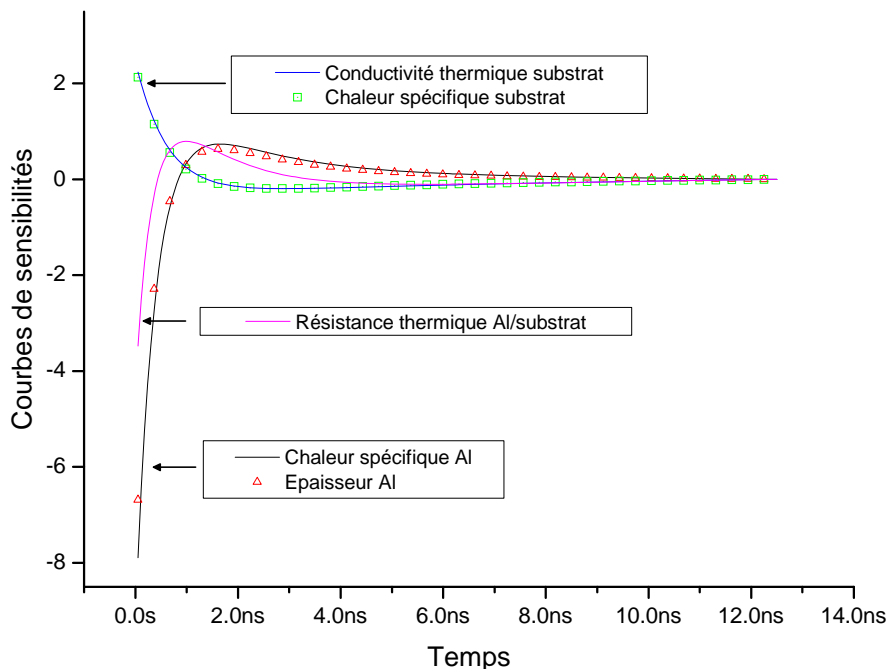


Figure 2-20 : Courbes de sensibilité du signal en amplitude des différents paramètres.

La sensibilité la plus importante concerne les paramètres du film d'aluminium. On note par ailleurs que la chaleur spécifique volumique $(\rho C)_{\text{Al}}$ et l'épaisseur d_{Al} sont corrélées. Le paramètre pertinent est donc une chaleur spécifique par unité de surface définie par le

produit $(\rho C d)_{Al}$. On voit également que la chaleur spécifique volumique $(\rho C)_{Substrat}$ et la conductivité thermique du substrat $k_{Substrat}$ sont corrélées, on est donc sensible à l'effusivité thermique du substrat. L'effusivité thermique ε est définie par la relation :

$$\varepsilon = \sqrt{k\rho C} \quad (2.37)$$

L'étude des corrélations nous montre qu'il est impossible d'identifier simultanément certains paramètres. Par exemple, la détermination de la conductivité thermique du substrat ne peut être faite qu'en fixant la chaleur spécifique volumique $(\rho C)_{Substrat}$.

De plus, même si les paramètres thermiques de l'aluminium et ceux du substrat ne semblent pas être totalement corrélés, leur sensibilité aux temps courts est similaire, il est donc difficile de les identifier simultanément. Dans la plupart des cas, il sera donc nécessaire de connaître parfaitement l'épaisseur et les propriétés du film métallique pour identifier les propriétés des couches enterrées.

Nous n'avons pas représenté ici la sensibilité à la conductivité thermique de l'aluminium k_{Al} . Celle-ci est beaucoup moins importante que celle des autres paramètres, ceci est dû à la faible épaisseur de la couche métallique ainsi qu'à la grande valeur de la conductivité thermique, le temps caractéristique de diffusion thermique dans le film est très bref ($t = \rho C d_{Al}^2 / k_{Al} \sim 25\text{ps}$ pour une épaisseur de 50nm), le film est donc rapidement thermalisé et la conductivité thermique n'intervient plus, il est donc difficile de l'identifier. Une légère erreur sur sa valeur ne produit pas un changement significatif du comportement de la décroissance, on peut donc la fixer à sa valeur tabulée dans la littérature ($k_{Al}=180\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

Influence de la fréquence de modulation sur les sensibilités sur la phase du signal synchrone

La nature du substrat influence la sensibilité aux autres paramètres, notamment la sensibilité à la résistance d'interface diminue avec la conductivité du substrat.

Lorsque le substrat est isolant thermiquement, sa résistance thermique devient très supérieure à la résistance d'interface, la sensibilité du signal asynchrone à ce paramètre devient quasiment négligeable (Figure 2-21).

L'étude de la sensibilité sur la phase du signal peut faire apparaître des zones de plus grande sensibilité selon la fréquence de modulation.

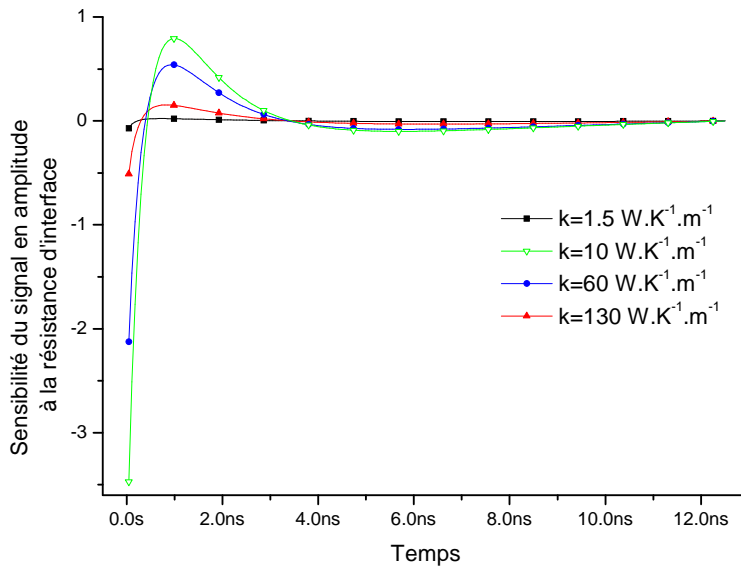


Figure 2-21 : Sensibilité du signal en amplitude à la résistance d’interface pour différentes conductivités thermiques de substrat.

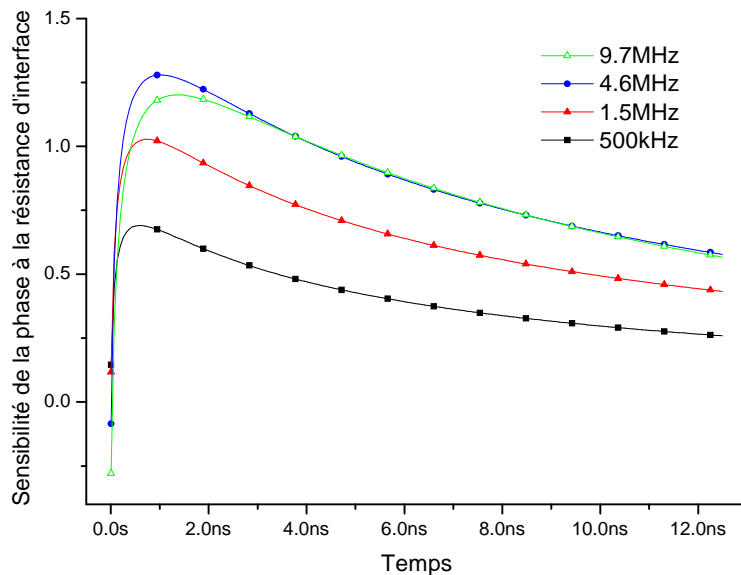


Figure 2-22 : Sensibilité de la phase de la résistance d’interface pour différentes fréquences de modulation ($k_{\text{Substrat}} = 1.5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

Il existe un maximum de sensibilité à la résistance de contact lorsque la fréquence de modulation est d’environ 4.6MHz et ce maximum est très peu dépendant des propriétés du substrat.

Sensibilité au transport thermique radial

Dans le cas de milieux anisotropes, tel que les super-réseaux, la conductivité thermique suivant la direction radiale est différente de la conductivité suivant l’axe z. Bien que possédant une bonne résolution spatiale ($\sim \mu\text{m}$), la thermorélectance ne présente pas une sensibilité importante à la composante radiale de la conductivité thermique ce

paramètre. Toutefois en ajustant les conditions expérimentales, on peut améliorer la sensibilité à ce paramètre.

En étudiant les courbes de sensibilité A. Schmidt [89] a réussi à identifier la conductivité thermique radiale d'un échantillon de graphite pyrolytique (HOPG), la très forte anisotropie de ce matériau étant idéale pour cette étude.

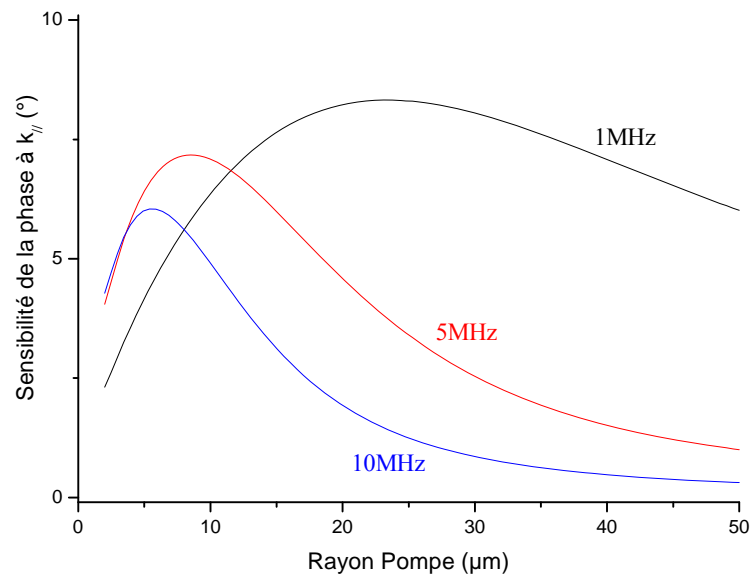


Figure 2-23 : Sensibilité de la phase du signal à la conductivité thermique radiale $k_{//}$ en fonction du rayon du laser Pompe pour 3 fréquences de modulation. Le retard Pompe-Sonde est fixé à 1ns, le rayon de la Sonde est fixé à 5 μ m[89].

Dans un premier temps, Schmidt a identifié composante normale de la conductivité thermique k_{\perp} en choisissant des paramètres expérimentaux minimisant la sensibilité à la conductivité radiale $k_{//}$. Les courbes de sensibilités (Figure 2-23) montrent que pour une fréquence de modulation élevée (12MHz) et un rayon de Pompe important (50 μ m), la sensibilité à $k_{//}$ est minimum.

Pour extraire $k_{//}$, il est préférable d'utiliser une fréquence de modulation et un rayon Pompe plus faibles. Les valeurs identifiées par A. Schmidt sont données dans le Tableau 2-2.

Propriétés	Fréquence de modulation f_m (MHz)	Rayon Pompe (μ m)	Valeur identifiée ($W.K^{-1}.m^{-1}$)	Littérature ($W.K^{-1}.m^{-1}$)
k_{\perp}	11.65	50	6.1	5.7
$k_{//}$	3.65	27	1983	1950
$k_{//}$	1.11	27	2080	1950

Tableau 2-2 : Paramètres expérimentaux et conductivités thermiques identifiées sur l'HOPG.

Pour des matériaux présentant une anisotropie moins marquée, il est également possible d'identifier des zones présentant un maximum de sensibilité au transport radial. La Figure 2-24 présente les sensibilités pour une conductivité radiale $k_{//}$ de $30\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

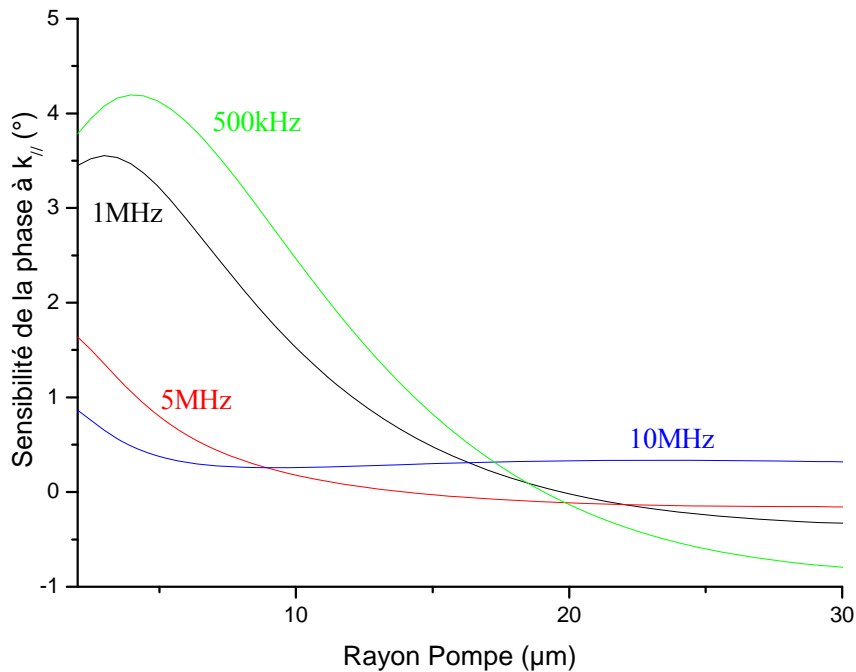


Figure 2-24 : Sensibilité de la phase du signal à la conductivité thermique radial $k_{//}$ en fonction du rayon du laser Pompe pour différentes fréquences de modulation. Le retard Pompe-Sonde est fixé à 1ns, le rayon de la Sonde est fixé à $5\mu\text{m}$.

Même si l'amplitude des fonctions de sensibilité est moindre que dans le cas de l'HOPG, un rayon Pompe de $4\mu\text{m}$ et une fréquence de modulation basse (500kHz) sont de bons paramètres pour identifier $k_{//}$.

Conclusion

L'étude des sensibilités montre que certains paramètres ne peuvent être identifiés qu'en fixant certains autres. Pour une structure simple d'un film métallique déposé sur un substrat semi-infini, on ne peut identifier que deux paramètres simultanément (par exemple, la résistance de contact entre le métal et le substrat et l'effusivité thermique du substrat), les autres doivent être fixés.

Enfin, l'étude des sensibilités à la phase du signal montre que la fréquence de modulation se présente comme un paramètre pouvant augmenter la sensibilité à certaines propriétés thermiques.

2.4.2 Cas d'une couche nanométrique sur substrat de Silicium

L'intérêt majeur de la Thermoréflexance est de pouvoir analyser les propriétés de matériaux présentant une structure plus complexe celle présentée précédemment.

Cas d'une couche de 50nm d'épaisseur

Nous allons étudier ici le cas d'une couche de 50nm d'épaisseur déposée sur un substrat de Silicium et recouverte d'un film d'Aluminium de 50 nm d'épaisseur pour différentes valeurs de la conductivité thermique de la couche. Cette structure présente 4 paramètres de plus que le cas précédent : l'épaisseur de la couche d , la chaleur spécifique volumique ρC , la conductivité thermique k et une résistance d'interface supplémentaire.

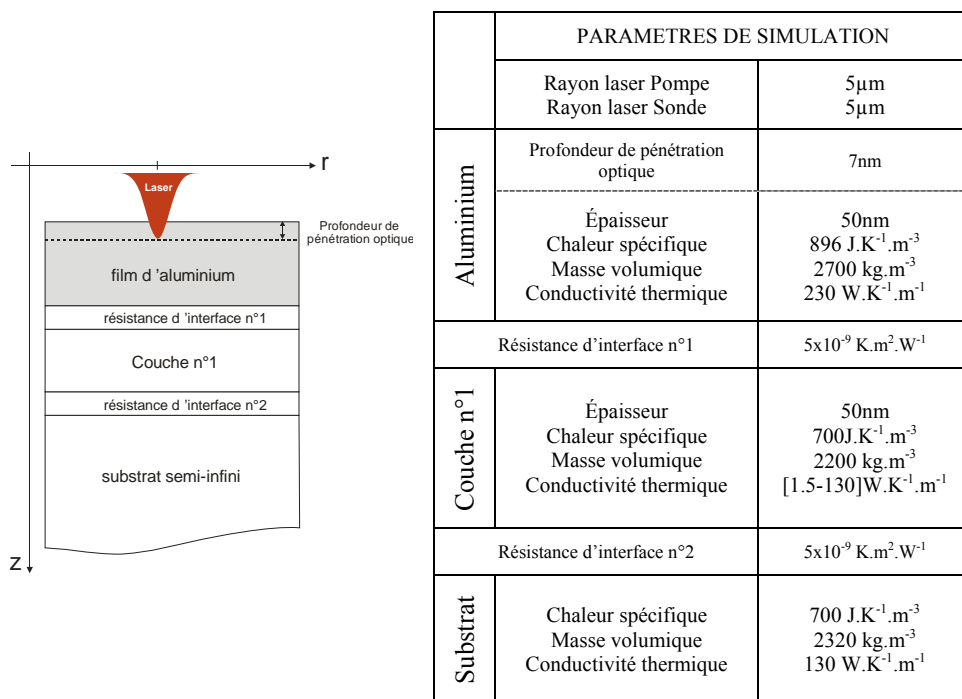


Figure 2-25 : Modélisation d'une couche entre un film d'aluminium et un substrat semi-infini de Silicium.

Les signaux théoriques en amplitude sont présentés sur la Figure 2-26 et les courbes de sensibilités aux propriétés de l'Al et du substrat en Figure 2-27.

Comme dans le cas d'un film métallique sur un substrat semi-infini, les sensibilités aux propriétés du film métallique sont dominantes, la chaleur spécifique volumique de l'aluminium est corrélée avec l'épaisseur du film. Les sensibilités aux propriétés du substrat sont de moindre amplitude que précédemment mais leur allure est identique, le paramètre identifiable est encore l'effusivité thermique du substrat.

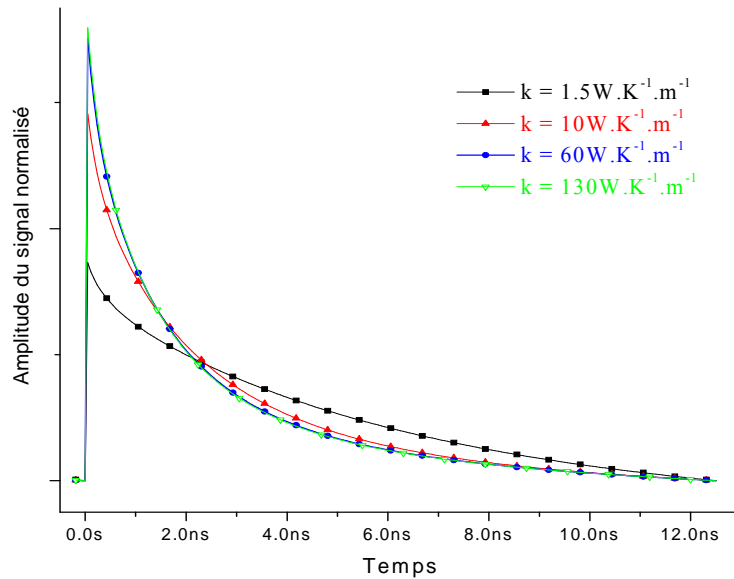


Figure 2-26 : Amplitude des signaux théoriques obtenus pour différentes conductivités thermiques de la couche.

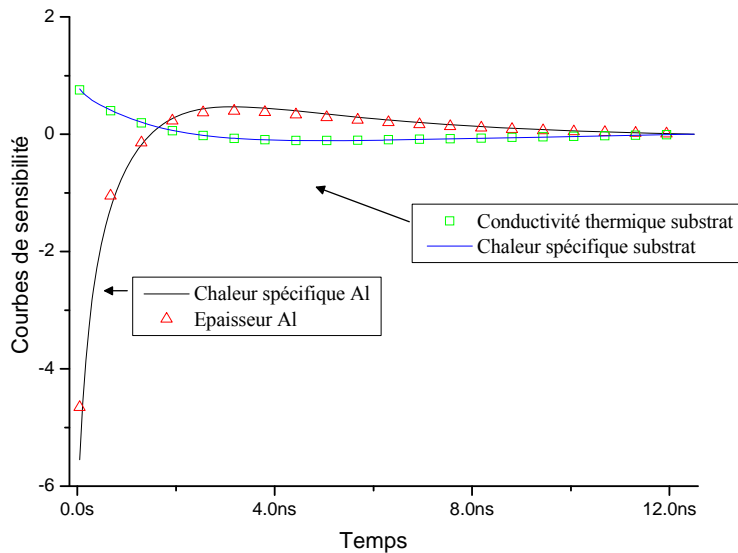


Figure 2-27 : Courbes de sensibilité du signal asynchrone aux différents paramètres.

Les courbes de sensibilité aux propriétés de la couche enterrée ainsi qu'aux différentes résistances d'interface sont présentées sur la Figure 2-28. L'allure des courbes est fortement dépendante de la conductivité thermique de la couche.

- Figure 2-28-(a) : lorsque la couche est thermiquement isolante, la sensibilité à la conductivité thermique est fortement corrélée à l'épaisseur de la couche aux temps longs. Les deux courbes étant d'allure similaire et de signe opposé, le paramètre identifiable sera le rapport de ces deux grandeurs, autrement dit la couche se comporte comme une résistance thermique R_c définie par :

$$R_c = \frac{d_c}{k_c} \quad (2.38)$$

L'incertitude sur la valeur identifiée de la conductivité thermique de la couche sera dépendante de l'incertitude sur l'épaisseur de la couche. La résistance thermique R_c de la couche étant grande ($R_c \sim 30 \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$) devant les résistances d'interface, l'amplitude des sensibilités à ces paramètres est faible. Si la résistance d'interface Métal/Couche peut être identifiée, la résistance Couche/Substrat doit être négligée. Sa valeur sera intégrée dans la résistance thermique totale de la couche $R_T^{[9]}$, cet effet peut induire une sous-estimation de la valeur de la conductivité thermique identifiée par rapport à sa valeur réelle.

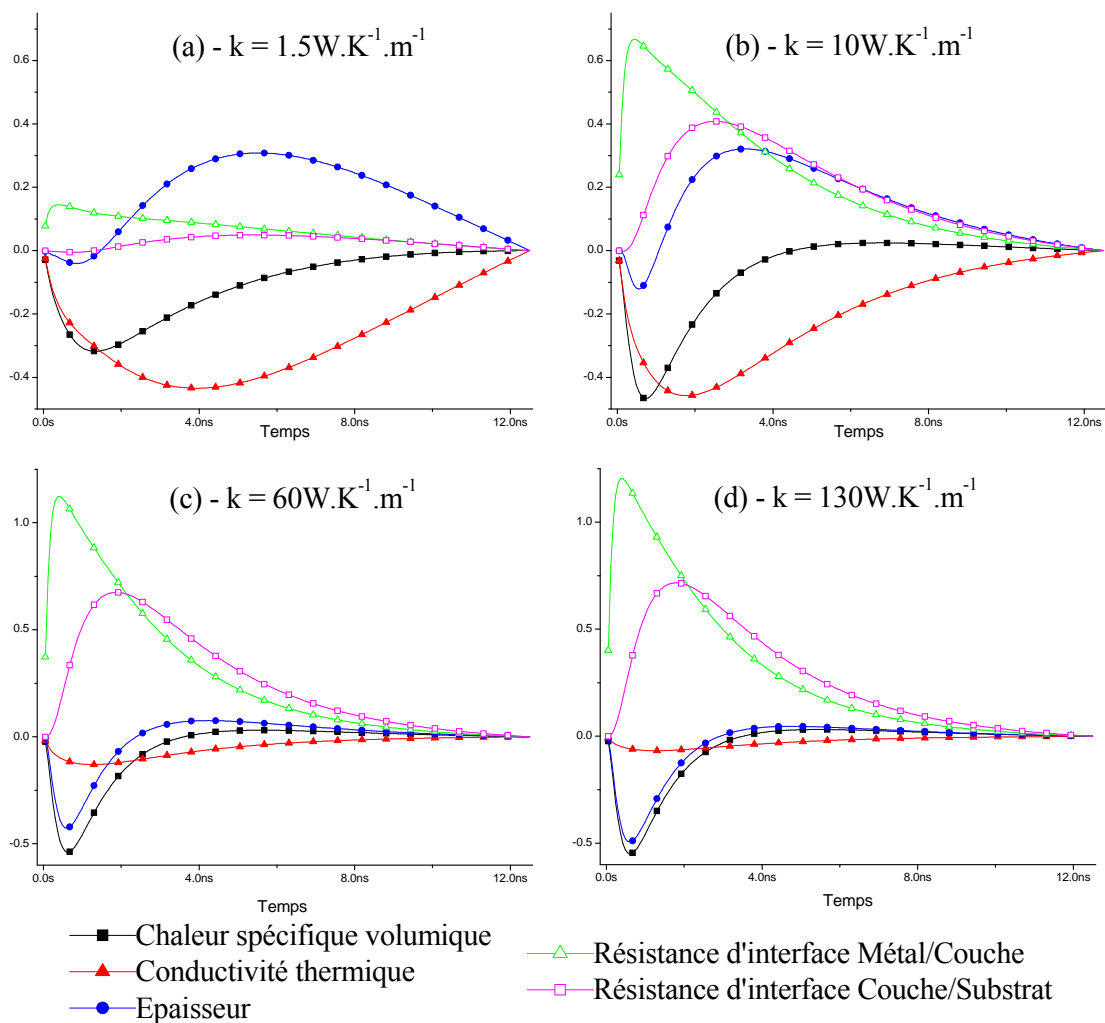


Figure 2-28 : Courbes de sensibilités en amplitude des propriétés thermiques de la couche pour différentes valeurs de la conductivité thermique.

- Figure 2-28-(b) : lorsque la conductivité thermique de la couche augmente, il apparaît une corrélation croisée entre l'épaisseur, la conductivité thermique de la couche et la résistance d'interface Couche/Substrat, cette dernière doit

^[9] Pour des résistances en série, la résistance thermique totale est $R_T = R_c + R_{\text{couche/substrat}}$.

encore être incluse dans la résistance totale de la couche. Ce cas de figure est le plus défavorable car tous les paramètres ont une sensibilité d'amplitude équivalente et sont corrélés. Il faudra choisir de fixer certains paramètres selon les propriétés que l'on souhaite identifier.

- Figure 2-28-(c) et (d) : pour des valeurs élevées de conductivité thermique, la température dans la couche est rapidement homogène, la conductivité thermique a peu d'influence. Dans ce cas, la chaleur spécifique et à l'épaisseur de la couche sont les paramètres dominants. Compte tenu de leur corrélation, l'incertitude sur l'épaisseur sera transmise à la valeur de la chaleur spécifique volumique identifiée. On note également que les amplitudes des fonctions de sensibilité aux deux résistances d'interface sont importantes. Ces deux paramètres peuvent être identifiés simultanément.

Cas d'une couche de 500nm d'épaisseur

Lorsque la couche déposée entre le substrat et le film métallique atteint une épaisseur sub-micrométrique, la longueur de diffusion thermique est inférieure ou du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche. L'allure des fonctions de sensibilité est moins dépendante des propriétés thermiques de la couche. Les fonctions de sensibilité présentées ci-dessous ont été calculées pour une couche de 500nm d'épaisseur.

Les 3 paramètres de la couche ont des sensibilités d'amplitude équivalente. On distingue deux régimes. Aux temps courts, la conductivité thermique et la chaleur spécifique volumique sont corrélées ainsi comme pour un substrat semi-infini, l'effusivité thermique est dominante. Aux temps longs, lorsque la température au sein de la couche est homogène l'influence de la conductivité thermique est moindre, l'épaisseur et la chaleur spécifique sont alors corrélées.

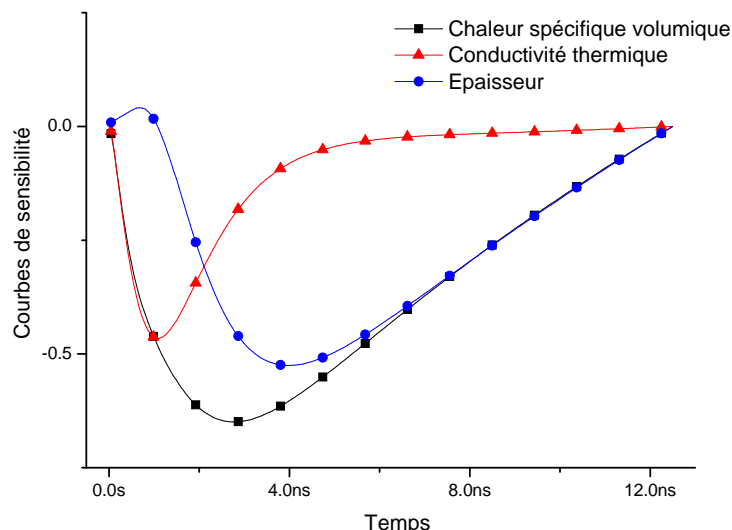


Figure 2-29 : Courbes de sensibilité en amplitude des propriétés de la couche de 500nm.

Dans tous les cas la résistance thermique de la couche étant importante, la résistance d'interface couche/substrat est négligeable et les propriétés du substrat ont aussi peu d'influence.

Conclusion

Pour une structure composée d'une couche nanométrique, les paramètres dominants sont fortement dépendants de la nature isolante ou non de la couche. Selon les cas, on choisira d'identifier la conductivité thermique ou la chaleur spécifique mais l'incertitude sur l'épaisseur de la couche sera transmise aux valeurs identifiées.

Pour une couche plus épaisse ou lorsque la longueur de diffusion thermique est inférieure à l'épaisseur de la couche, la couche se comporte comme un substrat semi-infini et on peut se ramener au cas présenté au paragraphe 2.4.1.

2.5 Identification des propriétés thermiques – Problème inverse

On appelle « problème inverse » l'étude qui consiste à retrouver les coefficients d'une ou d'un ensemble d'équations différentielles couplées à partir de données expérimentales. Les paramètres estimés peuvent avoir ou non une signification physique. L'estimation de paramètres se situe au carrefour de nombreuses disciplines tant le domaine d'application est vaste : sciences physiques et biologiques, sciences de l'ingénieur, économie, finance[95]....

2.5.1 Le problème d'identification

L'identification de paramètres proprement dite nécessite deux étapes distinctes. Tout d'abord on cherche à conditionner le problème mathématique sous une forme adéquate puis on choisit un critère à minimiser, par exemple les Moindres Carrés ou Maximum de Vraisemblance[96]. Ce critère est souvent appelé « fonction objectif » ou « fonction coût », il contient les données expérimentales et les paramètres à estimer. Le critère que nous avons choisi est le critère des Moindre Carrés Linéaires, il consiste à minimiser la somme du carré des écarts entre le signal expérimental $S_{Exp}(t)$ et la courbe calculée théoriquement $S_{Th}(t)$:

$$y = \sum_{i=1}^N \left| S_{Th}(t_i, \{p_1, p_2, \dots, p_j\}) - S_{Exp}(t_i) \right|^2 \quad (2.39)$$

où N est le nombre d'échantillons (dans notre cas N est fixé par la résolution temporelle de l'expérience), $[p_1, p_2, \dots, p_j]$ est le vecteur contenant les j paramètres inconnus issus du système d'équations différentielles et que l'on souhaite estimer.

La seconde étape est l'optimisation, elle repose sur le choix d'une méthode de recherche de minimum de la fonction objectif. Les techniques les plus couramment employées sont les méthodes de Newton, de Levenberg-Marquardt ou encore les algorithmes génétiques. Pour plus de détails sur les différents aspects mathématiques des méthodes d'optimisation le lecteur pourra se référer aux ouvrages de références suivants[97, 98]. Nous avons choisi un algorithme de Levenberg-Marquardt, cet algorithme est implémenté dans la toolbox d'optimisation de MatlabTM.

L'équation de la chaleur est non-linéaire au regard des différents paramètres thermiques. Cette non-linéarité peut causer l'existence de minimas locaux. Un minimum local est un jeu de valeur de paramètres vers lequel l'algorithme va converger, la valeur de ce minimum n'étant pas le minimum global de la fonction objectif.

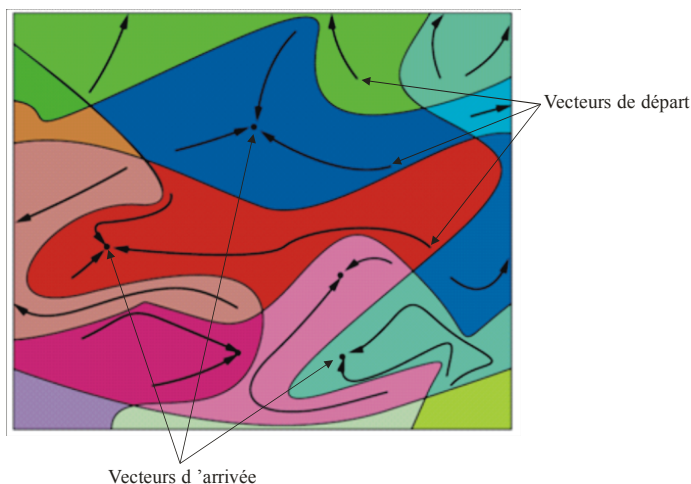


Figure 2-30 : Représentation dans l'espace des paramètres d'une fonction possédant des minima locaux.

La représentation dans l'espace des paramètres montre l'évolution du vecteur de paramètres selon la valeur initiale, il peut exister des régions possédant un minimum local, l'algorithme d'optimisation aboutit alors vers différents vecteurs d'arrivée. Pour s'affranchir de ce problème, on lance plusieurs procédures d'optimisation en utilisant différents vecteurs d'initialisation[99].

2.5.2 Validation expérimentale de la méthode asynchrone sur une couche mince de dioxyde de silicium

Afin de valider la méthode d'identification, nous avons étudié les propriétés d'un film mince de dioxyde de silicium. Les propriétés du SiO₂ sont bien connues, elles ont été beaucoup étudiées par la méthode à 3 ω [61, 100-102] et par Thermoréflectance[93].

La structure se compose d'une couche de 50nm de SiO₂ déposée par croissance thermique sur un substrat de Si. L'épaisseur du film d'aluminium (42nm) a été mesurée par Microscopie à Force Atomique (AFM). L'expérience a été réalisée en utilisant deux objectifs de microscope différents. Les rayons des faisceaux Pompe et Sonde ont été mesurés par profilométrie à l'aide d'un BeamMaster CoherentTM.

Grossissement objectif	Faisceaux	r_0 en $1/e^2$ (μm)
X5	Pompe	12.4
	Sonde	10.7
X10	Pompe	6.1
	Sonde	5.4

Tableau 2-3 : Taille des faisceaux Pompe et Sonde pour les 2 objectifs utilisés. L'incertitude sur chaque valeur est de $\pm 2\%$.

Selon les études de sensibilités aux paramètres présentées au paragraphe 2.4.2, on est amené à fixer certains paramètres. Ainsi les propriétés du substrat de Si, celles de l'aluminium ainsi que la chaleur spécifique massique du SiO₂ sont fixées aux valeurs tabulées.

La résistance d'interface entre la couche de SiO₂ et le substrat est considérée comme négligeable. Ainsi 2 paramètres sont laissés libres lors de la procédure d'identification : la conductivité thermique du SiO₂ et la résistance d'interface entre le métal et la couche d'oxyde R_{Al/SiO_2} .

Pour diminuer le temps de calcul, les courbes expérimentales sont moyennées. Les simulations débutent à 100ps, la température au sein du film d'aluminium est alors homogène, on élimine ainsi les effets acoustiques (oscillations de la couche métallique et échos acoustiques) présents aux temps courts. Nous nous sommes également assuré que le problème ne converge pas vers des minima locaux en choisissant plusieurs vecteurs d'initialisation différents.

Les courbes expérimentales, optimisées ainsi que les résidus obtenus dans les deux cas sont tracés sur la Figure 2-31. Les courbes expérimentales et optimisées se superposent parfaitement. Pour observer des écarts éventuels, on trace la différence ou résidus entre les deux courbes. Ces derniers présentent une amplitude proche du bruit expérimental, on distingue une légère oscillation sur le résidu obtenu pour l'identification avec l'objectif X5. Les valeurs identifiées de la conductivité thermique du SiO₂ et de la résistance d'interface R_{Al/SiO_2} sont données dans le Tableau 2-4.

Grossissement objectif	k_{SiO_2} (W.K ⁻¹ .m ⁻¹)	$R_{Al/SiO_2} \times 10^9$ (K.m ² .W ⁻¹)
X5	1.45	8.3
X10	1.41	8.5

Tableau 2-4 : Valeurs identifiées de la conductivité thermique d'un film de 50nm de SiO₂ et de la résistance d'interface entre la couche métallique et le SiO₂ pour deux objectifs de microscope.

Les conductivités thermiques et résistances d'interface identifiées sont très similaires dans les deux cas (~3% de différences).

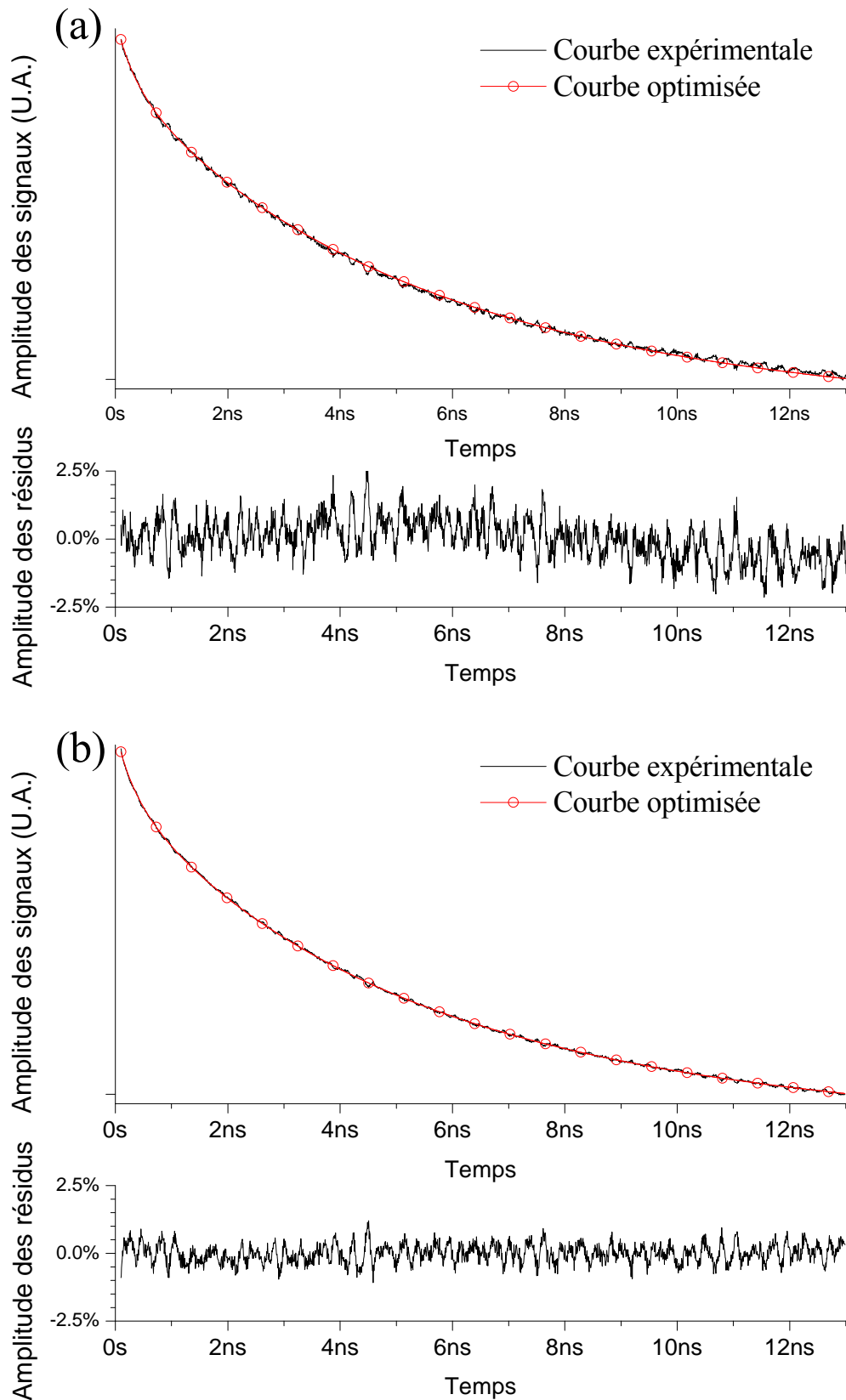


Figure 2-31 : Courbe expérimentale et courbe calculée avec les paramètres optimisés et amplitude relative des résidus dans le cas d'un objectif de grossissement X5 (a) et X10 (b).

Les résultats identifiés sont très proches de ceux trouvés dans la littérature $k_{SiO_2} \approx 1.35 W.K^{-1}.m^{-1}$ [101]. Cette valeur a été également obtenue par Thermoréflectance[93] en incluant la résistance d'interface R_{Al/SiO_2} dans la couche de SiO_2 , ceci explique la différence entre les valeurs identifiées et tabulées.

Les résidus ne peuvent être qualifiés de bruit blanc gaussien. Les causes de cette « non-blancé » sont d'origine expérimentale (bruit dû aux différents étages électroniques ou plus généralement à l'expérience elle-même) et d'origine physique (phénomènes physiques non pris en compte dans le modèle). Dans un cadre plus général que l'identification par Thermoréflectance, il existe toujours une erreur systématique lors d'une procédure d'identification et le bruit obtenu n'est jamais idéalement blanc.

De plus, il faut associer des barres d'erreurs aux paramètres identifiés. Nous avons vu que la méthode asynchrone permet de s'affranchir des artéfacts sur l'allure des signaux. L'erreur commise sur les paramètres identifiés est alors due principalement aux erreurs commises sur les paramètres fixés. On choisit donc de faire varier leur valeur de $\pm 10\%$ et d'observer l'effet de cette variation sur la valeur estimée du paramètre.

Paramètres fixés	k_{SiO_2} (W.K ⁻¹ .m ⁻¹)	$R_{Al/SiO_2} \times 10^9$ (K.m ² .W ⁻¹)
Métal : $(\rho Cd)_{Al}$	$(\rho Cd)_{Al} - 10\%$	1.34
	$(\rho Cd)_{Al}$	1.41
	$(\rho Cd)_{Al} + 10\%$	1.49
Substrat : $(\rho Ck)_{Sub}$	$(\rho Ck)_{Sub} - 10\%$	1.40
	$(\rho Ck)_{Sub}$	1.41
	$(\rho Ck)_{Sub} + 10\%$	1.42
Laser Pompe : r_P	$r_P - 10\%$	1.39
	r_P	1.41
	$r_P + 10\%$	1.43
Laser Sonde : r_S	$r_S - 10\%$	1.40
	r_S	1.41
	$r_S + 10\%$	1.41

Tableau 2-5 : Estimation des erreurs commises sur les paramètres identifiés.

Comme attendu, le paramètre fixé présentant la plus grande influence sur l'identification est $(\rho Cd)_{Al}$. la variation de 10% de ce paramètre se justifie car même si l'épaisseur est déterminée très précisément par AFM, il reste une incertitude sur la chaleur spécifique volumique. La valeur de cette dernière peut être affectée par la présence d'une couche d'alumine Al_2O_3 [103] de quelques nanomètres d'épaisseur se formant naturellement à la surface par exposition au dioxygène de l'air.

Les autres paramètres ne présentent pas une forte influence sur les identifications. C'est pourquoi dans la suite, nous considérerons toujours que l'incertitude sur les identifications est exclusivement liée à l'incertitude sur les propriétés de l'Aluminium.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la métrologie thermique par technique laser Pompe-Sonde femtoseconde pour identifier les propriétés thermiques de matériaux multicouches et nanostructurés.

Nous avons tout d'abord détaillé le signal obtenu en Thermoréfectance Pompe-Sonde avec et sans modulation de l'excitation. Nous avons montré que lorsque l'échantillon est recouvert d'un film métallique épais (supérieur à la profondeur de pénétration optique) la réponse réflectométrique et la réponse thermique sont similaires lorsque que la température est homogène dans le métal.

Nous avons également comparé les signaux obtenus par l'approche modulée et non modulée, nous avons vu que les signaux en amplitude des deux méthodes sont similaires. La modulation d'intensité et l'utilisation d'une détection synchrone fournissent des informations sur la partie imaginaire du spectre thermique mais produit aussi de nombreux artefacts sur le signal thermique. Lorsque l'on supprime la ligne à retard et la modulation du faisceau Pompe en asservissant les cavités laser à deux fréquences différentes, on s'affranchit de ces artefacts mais on supprime également une partie des informations thermiques. A ce titre, les méthodes synchrone et asynchrone sont complémentaires.

L'étude des fonctions sensibilités des paramètres thermiques de différentes structures a permis de montrer d'une part que l'influence des propriétés du film métallique sur le signal réflectométrique est très grande, et qu'il est nécessaire de les déterminer avec précision et d'autres part que certaines propriétés sont comme la conductivité thermique et chaleur spécifique volumique d'un substrat semi-infini sont toujours corrélées.

La validation expérimentale sur un film mince de SiO₂ est en excellent accord avec les valeurs de la littérature, même si le résidu obtenu n'est pas un bruit blanc gaussien. La Thermoréfectance asynchrone permettant d'obtenir un signal thermique sans artefact. La plus grande source d'erreur sur l'estimation des paramètres provient de la méconnaissance des paramètres fixés. En faisant varier ces paramètres de $\pm 10\%$, on constate que les propriétés du film d'Aluminium influencent majoritairement les valeurs

identifiées. Ainsi, les barres d'erreur associées aux paramètres identifiés dans la suite de ce manuscrit correspondront à une variation de $\pm 10\%$ des propriétés de l'Aluminium.

CHAPITRE 3

TRANSPORT DES PHONONS DANS DES SUPER-RÉSEAUX – IDENTIFICATION DE PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET SPECTROSCOPIE TERAHERTZ DE PHONONS COHERENTS

Le premier chapitre a permis d'introduire les notions essentielles pour comprendre le transport de phonons dans les matériaux massifs et dans les nanomatériaux. Le second chapitre a introduit la technique de Thermoréfectance ainsi que le modèle théorique permettant de reconstruire le signal expérimental et d'identifier les propriétés thermiques d'un matériau inconnu. Nous allons maintenant appliquer ces différents résultats à l'étude de la propagation de phonons thermiques et cohérents dans un super-réseau.

Dans la première partie, nous ferons une étude comparative de la conductivité thermique en fonction de la période pour deux super-réseaux SiGe/Si déposés par CVD (Déposition par Vapeur Chimique). nous verrons également l'influence des contraintes mécaniques sur la conductivité thermique dans un super-réseau en présence d'une couche tampon optimisée ou non pour adapter le désaccord de maille avec le substrat.

La deuxième partie sera consacrée au contrôle de la conductivité thermique aux courtes échelles. Nous verrons comment des atomes de Ge regroupés en îlots permettent de former des barrières hautement diffusives de phonons acoustiques.

La dernière partie sera consacrée à l'étude des propriétés acoustiques des super-réseaux. Nous verrons comment la Thermorefectance permet de réaliser une étude de spectroscopie THz de phonons cohérents dans les super-réseaux. Nous mettrons notamment en évidence les bandes de fréquences interdites caractéristiques des super-réseaux en centre et en bord de zone de Brillouin.

3.1 Identification des propriétés thermiques de super-réseaux SiGe/Si

3.1.1 Conductivité thermique de super-réseaux SiGe/Si déposé par CVD

Description des structures

Nous allons étudier le comportement thermique de différents super-réseaux Si/SiGe déposés par CVD au CEA Liten de Grenoble. Les caractéristiques des 4 structures étudiées sont rappelées dans le Tableau 3-1.

Période	Structure de la période	Épaisseur totale	Répétition de période
8nm/8nm	Si/Si _{0.85} Ge _{0.15}	1µm	62
4nm/8nm	Si/Si _{0.85} Ge _{0.15}	1µm	83
8nm/8nm	Si/Si _{0.85} Ge _{0.15}	300nm	18
4nm/8nm	Si/Si _{0.85} Ge _{0.15}	300nm	25

Tableau 3-1 : Caractéristiques des super-réseaux Si/SiGe.

Deux épaisseurs totales de multicouches sont comparées, deux super-réseaux que nous qualifierons d' « épais » d'1µm d'épaisseur et deux super-réseaux, que nous qualifierons de « minces », de 300nm d'épaisseur. Afin de réduire les contraintes mécaniques, une couche tampon de 2µm d'épaisseur est déposée sous les super-réseaux épais.

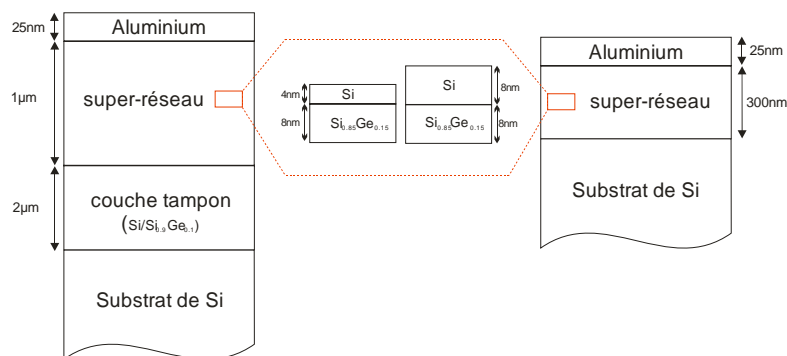


Figure 3-1 : Description des 4 super-réseaux Si/SiGe étudiés.

Les super-réseaux minces, moins contraints, ne nécessitent pas de couche de relaxation. Ils sont déposés directement sur un substrat de Silicium.

Réponse en Thermoréflexance

Les courbes obtenues en Thermoreflexance asynchrone sont présentées ci-dessous. Les longueurs d'onde des lasers Pompe et Sonde sont respectivement de 750nm et 810nm, des filtres interférentiels sont placés avant le détecteur différentiel pour éliminer

toute contribution parasite de la Pompe au signal. Les paramètres expérimentaux sont donnés dans le Tableau 3-2.

Laser	Fréquence (MHz)	Puissance (mW)	Longueur d'onde (nm)	Diamètre ($1/e^2$) (μm)
Pompe	76.100 000	50	750	13.5
Sonde	76.100 500	15	810	10.5

Tableau 3-2-Paramètres expérimentaux de la Thermoréfectance asynchrone.

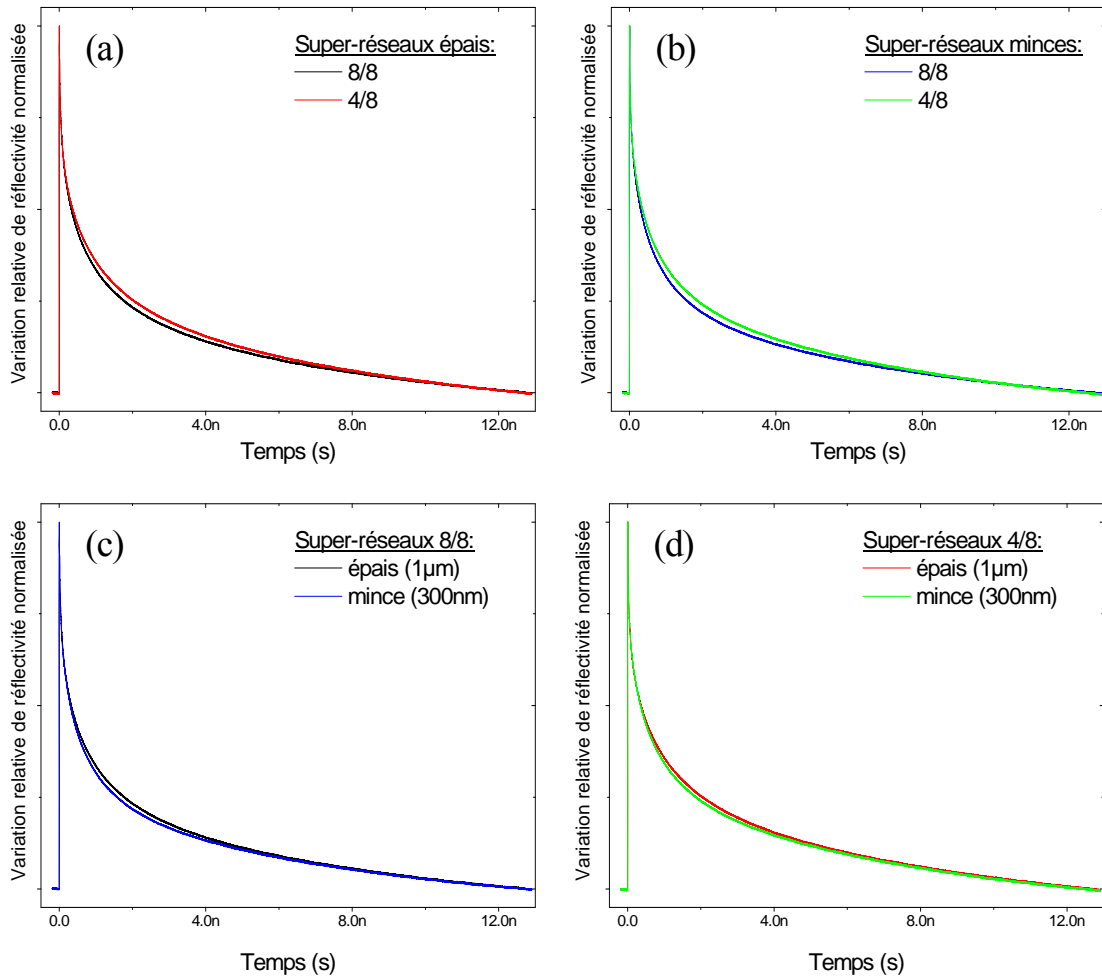


Figure 3-2 : Courbes de Thermoréfectance des 4 super-réseaux. (a) Réponses des super-réseaux épais. (b) Réponses des super-réseaux minces. (c) Réponses des super-réseaux de période 8nm/8nm. (d) Réponses des super-réseaux de période 4nm/8nm.

On voit que les dynamiques de refroidissement sont différentes selon les périodes (Figure 3-2 (a) et (b)), la réponse optique du super-réseau de période 8/8 est toujours en dessous de celle du 4/8 indépendamment de l'épaisseur totale. En première approximation, on peut dire que le super-réseau 4/8 est plus isolant thermiquement que le 8/8.

Les graphes (c) et (d) regroupent les réponses obtenues pour les super-réseaux de même période mais d'épaisseur totale différente. On constate que les mesures sur les structures les plus fines sont au dessus. Ce résultat est logique car le flux de chaleur traverse une épaisseur d'isolant moins importante et atteint le substrat plus rapidement.

Modélisation et procédure d'optimisation

Le modèle thermique utilisé étant basé sur l'équation diffusive de Fourier, nous ne pouvons considérer un transport thermique dans chaque couche du super-réseau, le libre parcours moyen des phonons étant supérieur à l'épaisseur des couches[63, 102]. Le super-réseau est donc considéré comme un milieu effectif de conductivité thermique uniforme k_{SR} , de chaleur spécifique C_{SR} et de masse volumique ρ_{SR} . Les résistances d'interface sont prises en compte dans la valeur de k_{SR} .

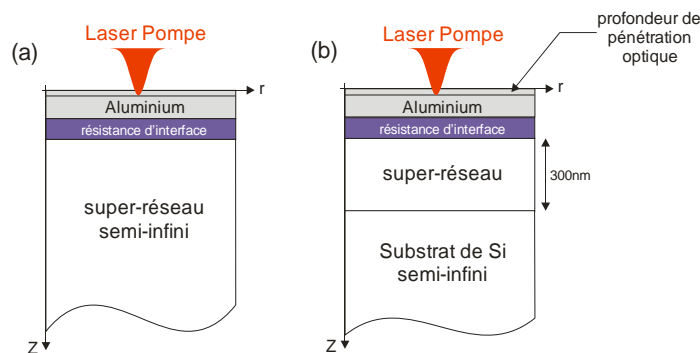


Figure 3-3 : Modélisation des échantillons. (a) cas des super-réseaux épais considérés comme semi-infinis. (b) cas des super-réseaux minces d'épaisseur finie.

Compte tenu de leur épaisseur, les super-réseaux de $1\mu\text{m}$ sont thermiquement opaques et peuvent être considérés comme des milieux effectifs semi-infinis (Figure 3-3-(a)), l'influence de la couche tampon et du substrat sont dans ce cas négligeables.

Les différences observées sur les réponses des super-réseaux de même période mais d'épaisseur différente (Figure 3-2 (c) et (d)) prouvent que les super-réseaux minces ne peuvent être considérés comme un milieu semi-infini. On les considère donc comme des milieux effectifs de 300nm d'épaisseur déposé sur un substrat semi-infini de Si (Figure 3-3-(b)). On prend en compte la résistance d'interface entre la couche métallique et le super-réseau. Dans le cas des échantillons minces, la résistance thermique du super-réseau étant a priori beaucoup plus importante que la résistance d'interface entre le super-réseau et le substrat, on néglige alors cette dernière.

Les études de sensibilité, réalisées au chapitre 2, ont montré que dans le cas d'une couche semi-infinie, la conductivité thermique k et la chaleur spécifique volumique ρC

sont corrélées, on ne peut donc pas les identifier séparément. La grandeur physique identifiée est l'effusivité thermique ε_{SR} du super-réseau:

$$\varepsilon_{SR} = \sqrt{k_{SR} \cdot (\rho C)_{SR}} \quad (3.1)$$

Afin d'extraire la valeur de la conductivité thermique effective du super-réseau, nous avons choisi de fixer la valeur de $(\rho C)_{SR}$. Les valeurs prises correspondent aux moyennes pondérées des différentes chaleurs spécifiques et masses volumiques des constituants du super-réseau. A température ambiante, cette approximation est valide car la chaleur spécifique est proche de celle des matériaux massifs[104].

Période	Chaleur spécifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)
8/8	670	2540
4/8	660	2620

Tableau 3-3 : Moyennes pondérées des chaleurs spécifiques et masses volumiques des super-réseaux.

Les propriétés des couches d'Aluminium et de Silicium sont fixées aux valeurs de la littérature et identiques à celles utilisées au chapitre 2.

Les deux paramètres libres de la procédure d'identification sont la conductivité thermique effective k_{SR} du super-réseau et la résistance d'interface entre l'aluminium et le super-réseau $R_{k(Al/SR)}$.

Résultats et discussion

Les conductivités thermiques identifiées pour les 4 échantillons sont résumées dans le tableau ci-dessous. Au regard des courbes de sensibilité, la principale source d'erreur sur les grandeurs identifiées ci-dessus provient des paramètres de l'Aluminium soit la valeur du produit $(\rho C d)_{Al}$. Une variation de 10% de ces paramètres est considérée pour évaluer les incertitudes associées aux grandeurs identifiées.

Période	Épaisseur totale	Conductivité thermique identifiée k_{SR} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistance thermique identifiée $R_{k(Al/SR)}$ (x10 ⁻⁹ K.m ² .W ⁻¹)
8/8	1μm	4.2 ± 0.6	10.0 ± 1.0
4/8		3.0 ± 0.6	12.3 ± 0.7
8/8	300nm	4.4 ± 0.6	8.0 ± 1.0
4/8		3.5 ± 0.6	9.5 ± 0.7

Tableau 3-4- Conductivités thermiques et résistances d'interface identifiées pour 4 super-réseaux.

Lorsque les effets d'interfaces sont dominants, plus le nombre d'interface thermique rencontré est important plus la conductivité diminue[38], cette observation est vérifiée ici pour les deux échantillons. Le nombre d'interface pour les échantillons épais de période 4/8 et 8/8 est respectivement de 166 et 124 interfaces, soit 25% de différence. La variation de conductivité thermique entre ces 2 super-réseaux est de l'ordre de 30%. On peut en conclure que, dans le cas présent, le nombre d'interface traversé est le paramètre dominant expliquant la valeur de la conductivité thermique. L'ordre de grandeurs des valeurs identifiées est en accord avec celles rapportées dans la littérature [11, 47].

Les différences entre les conductivités thermiques et les résistances de contact identifiées entre les échantillons minces et épais sont probablement dues aux conditions expérimentales, les quatre super-réseaux n'ayant pas été déposés ni métallisés en même temps.

Enfin, au regard des résidus obtenus lors des procédures d'optimisation (Figure 3-4), on constate un désaccord entre le signal expérimental et la courbe optimisée de l'ordre de 5% aux temps courts, ainsi que de légères oscillations dues au bruit expérimental aux temps longs. Le résidu ne tend pas vers un bruit blanc gaussien.

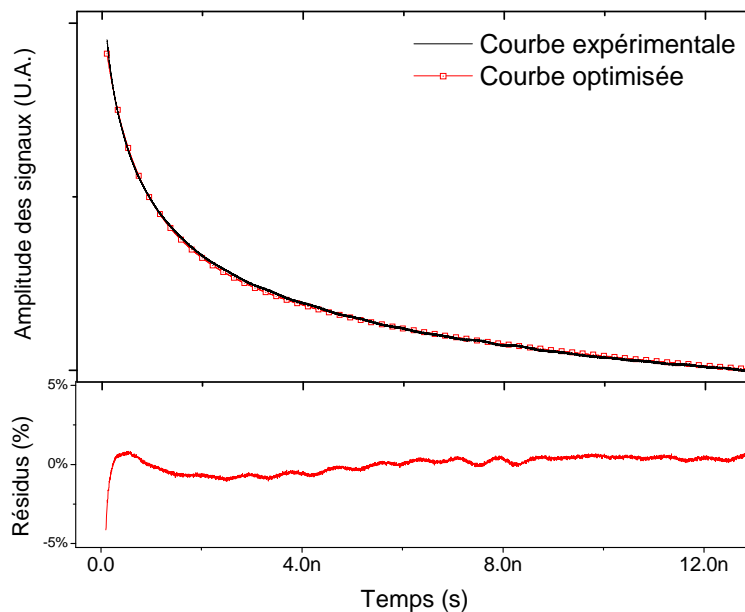


Figure 3-4 : Courbe expérimentale et courbe optimisée pour le super-réseau épais de période 8nm/8nm.

Le désaccord visible aux temps courts est dû à la faible épaisseur de la couche d'Aluminium. Il est possible qu'une partie de l'énergie Pompe parvienne jusqu'au super-réseau et influence la réflectivité de la structure. Ce phénomène n'étant, à l'heure actuelle, pas pris en compte dans le modèle. Les grandeurs identifiées sont donc entachées d'un

biais. Mais comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, ce biais est de l'ordre de quelques pourcents et n'influence pas les conclusions de l'étude entre les périodes.

3.1.2 Effet des contraintes sur la conductivité thermique des super-réseaux

Les contraintes mécaniques présentes dans un super-réseau peuvent influencer les propriétés thermiques de ce dernier. En 2003, Chakraborty *et Al*[105] ont constatés une réduction de 50% à 30% de la valeur de la conductivité thermique de super-réseaux Si/Ge contraints par rapport aux alliages SiGe classiques.

Nous avons comparé l'effet des contraintes mécaniques sur un super-réseau $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Si}$ de 8nm/8nm de période. L'effet des contraintes se traduit ici par la présence d'une couche tampon (ou buffer) optimisée ou non pour adapter le désaccord de maille entre le substrat et le super-réseau. Les contraintes internes au super-réseau issues du désaccord de maille entre les deux matériaux sont ici négligeables compte tenu du faible taux de dopage des couches en Ge.

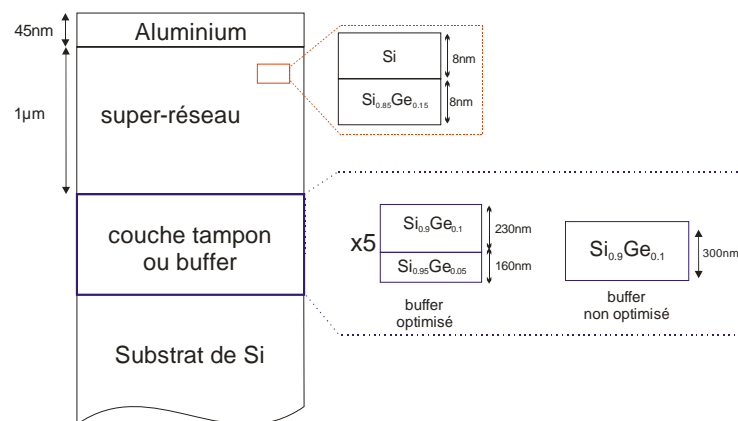


Figure 3-5 : Description couche tampon

Les courbes de Thermorélectance suivantes présentent un comportement très similaire. La différence est de l'ordre de 2% et présente un désaccord maximum aux temps courts. L'effet de l'optimisation du buffer n'aura *a priori* qu'une faible influence sur les conductivités thermiques identifiées.

Nous utilisons le même type de modélisation que pour les super-réseaux épais étudiés au paragraphe précédent

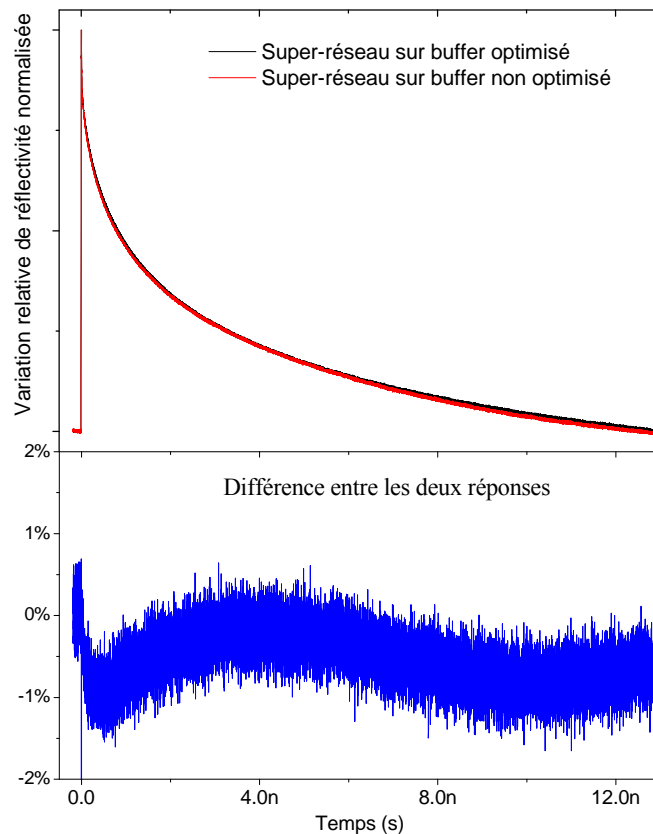


Figure 3-6 : Courbes de Thermoréfectance obtenues sur les super-réseaux contraints ou non.

Les valeurs identifiées de la conductivité thermique et de la résistance d’interface sont données dans le Tableau 3-5:

Échantillon	k_{SR} ($W.K^{-1}.m^{-1}$)	$R_{KA/SR}$ ($\times 10^9 K.m^2.W^{-1}$)
Buffer optimisé	$4.7(1) \pm 0.6$	6.8 ± 1.0
Buffer non optimisé	$4.7(3) \pm 0.6$	6.0 ± 1.0

Tableau 3-5 : Valeur de conductivité thermique et résistance de contact identifiées.

Comme attendu, les conductivités thermiques identifiées¹⁰ sont très proches et de l’ordre de 0,5%. Les résistances d’interface identifiées présentent une différence légèrement plus importante (~12%). De plus, les valeurs des conductivités thermiques sont soumises à la méconnaissance de la conductivité thermique radiale. Les résultats présentés dans le Tableau 3-5 sont donnés pour une conductivité radiale « extrême » équivalente à celle du Si, nous avons également considéré l’autre cas extrême d’un super-réseau isotrope, les différences de conductivités thermiques entre les deux échantillons sont également de l’ordre 0,5%.

¹⁰ La valeur de conductivité thermique identifiée ici confirme le fait qu’au paragraphe précédent la couche d’aluminium est en partie transparente et que les identifications sont entachées d’une erreur de 10%.

Ce résultat montre que la conductivité thermique n'est que très faiblement affectée par les contraintes mécaniques, les différences sont en accord avec les résultats calculés par A. Abramson [106] par simulation de dynamiques moléculaires. Ce dernier prédit pour des super-réseaux Si/Ge une variation de conductivité thermique de l'ordre de 5% entre un super-réseau supposé non contraint et une contrainte maximum envisagée. Toutefois même si les ordres de grandeurs sont équivalents, Abramson prédit une conductivité moindre dans le cas de super-réseaux contraints, ce résultat est en opposition avec les valeurs que nous identifions.

3.1.3 Conclusion

La déposition par vapeur chimique (CVD) est une méthode très intéressante pour la croissance de structures multicouches telles que les super-réseaux. Le gain de temps offert par cette méthode en comparaison d'une croissance par épitaxie par jet moléculaire est plus qu'appréciable. Néanmoins, au vue des faibles valeurs de conductivités thermiques identifiées, on est en droit de s'interroger sur l'état de rugosité des interfaces. Pour les périodes 4nm/8nm et 8nm/8nm, nous avons vu que le nombre d'interface traversé par le flux de chaleur est le paramètre dominant expliquant la réduction de la conductivité thermique. De plus, aucun effet acoustique cohérent (Réflexions de Bragg) n'a été observé sur ces structures. L'étude des contraintes mécaniques montre que la structure du buffer ne joue pas un rôle significatif dans la valeur de la conductivité thermique, il est possible que ces effets soit masqués par l'état de rugosité des interfaces.

3.2 Contrôle de la conductivité thermique par barrières phononiques diffusantes

Le contrôle de la conductivité thermique de nanostructures est un défi majeur pour l'industrie de la microélectronique. Dans ce paragraphe, nous allons étudier les propriétés thermiques d'un nouveau type de super-réseaux dont les couches sont constituées d'îlots de Ge. Dans des conditions de croissance particulières [107, 108], les atomes de Ge s'organisent pour former des îlots (Figure 3-8) qui s'avèrent être d'excellents centres de diffusion pour les phonons acoustiques. Entre chacune de ces couches, une couche de Si est déposée.

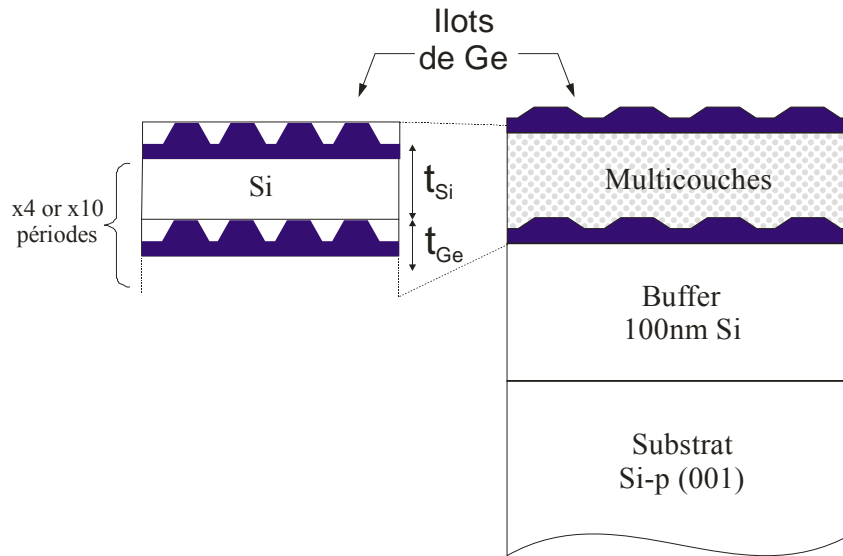


Figure 3-7 : Description schématique des multicouches contenant des ilots de Ge.

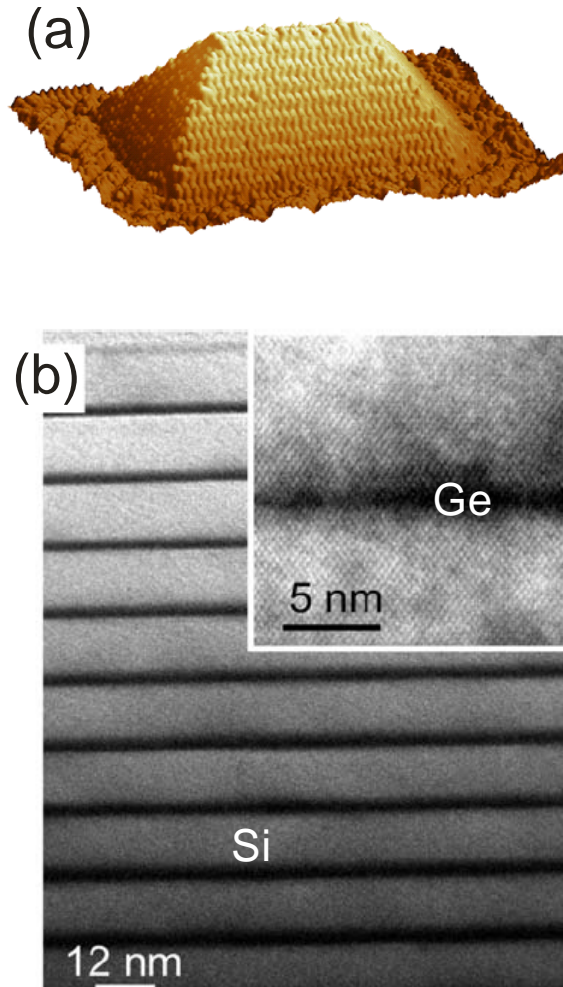


Figure 3-8 : (a) Vue 3D d'une image STM d'un ilot de Ge individuel ($56 \times 23 \times 3$ nm³) [109]. (b) Image MET d'un multicouche de 10 périodes pour $t_{Si} = 12$ nm.

3.2.1 Description des structures

Les échantillons étudiés ici ont été déposés par MBE (« *Institute for Integrative Nanosciences* » de Dresden - Allemagne) sur un substrat de Si dopé p (001), une couche tampon de 100nm d'épaisseur est déposée entre le multicouche et le substrat. Les échantillons sont composés de deux types de multicouches contenant 4 ou 10 couches de Si de différentes épaisseurs (3nm, 6nm, 9nm, 12nm). Pour les besoins de la Thermoréfectance, une couche d'Aluminium d'environ 50nm d'épaisseur est déposée à la surface de chaque échantillon.

Les tableaux suivants donnent les caractéristiques des 8 structures.

t_{Si} (nm)	Épaisseur des couches de Ge, à partir du Buffer (MonoLayers)	Épaisseur totale du multicouche (nm)	fraction volumique de Ge totale (%)
3	6.4, 4.94, 4.58, 4.41, 4.29	15.5	22.5
6	6.4, 5.59, 5.47, 5.27, 5.27	28.0	14.2
9	6.4, 5.95, 5.83, 5.83, 5.83	40.2	10.5
12	6.4, 6.23, 6.23, 6.23, 6.23	52.4	8.4

Tableau 3-6 : Caractéristiques des structures des échantillons de 4 périodes

t_{Si} (nm)	Épaisseur des couches de Ge, à partir du Buffer (MonoLayers)	Épaisseur totale du multicouche (nm)	fraction volumique de Ge totale (%)
3	5.8, 4.6, 4.1, 3.9, 7×(3.7)	36.3	17.3
6	5.8, 5.1, 4.9, 4.7, 7×(4.6)	67.5	11.1
9	5.8, 5.4, 5.25, 8×(5.2)	98.2	8.3
12	5.8, 5.65, 9×(5.6)	129	6.8

Tableau 3-7 : Caractéristiques des structures des échantillons de 10 périodes

3.2.2 Mesures de Thermoréfectance et modélisation

Des mesures de Thermoréfectance ont été effectuées sur les 8 échantillons, la Figure 3-9 montre les réponses optiques. Ces dernières sont regroupées en fonction du nombre de périodes.

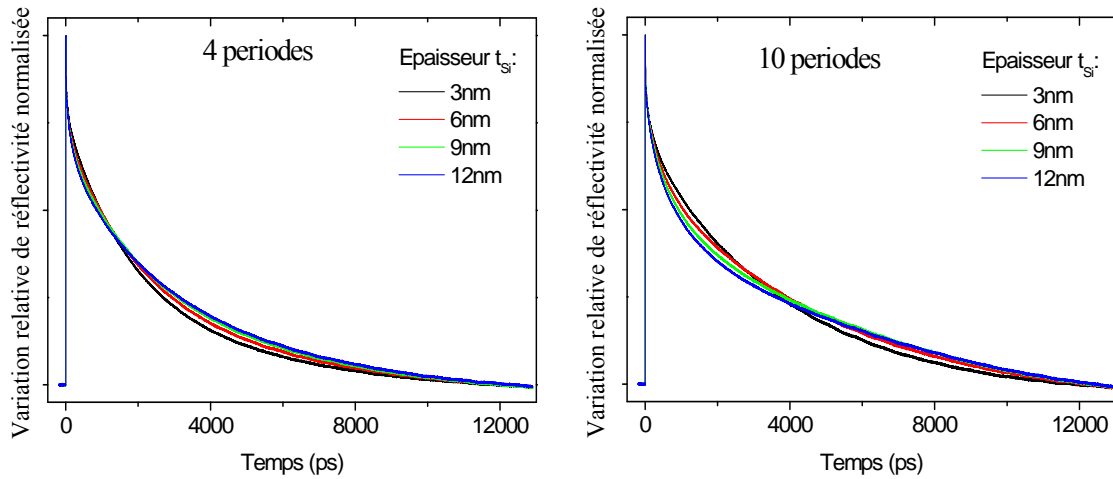


Figure 3-9 : Courbes de Thermoréfectance des super-réseaux. (a) Échantillons composés de 4 périodes. (b) Échantillons composés de 10 périodes.

Le multicouche Si/Ge est considéré comme un milieu effectif de conductivité thermique k_{ND} . La résistance d'interface R_{int} entre l'Aluminium et le multicouche est également considérée. La résistance thermique R_k totale définie par :

$$R_k = R_{int} + d / k_{ND} \quad (3.2)$$

où d est l'épaisseur totale du super-réseau donnée dans les tableaux 3-6 et 3-7. Les incertitudes exprimées représentent la déviation des grandeurs identifiées exprimée pour une variation de 10% des propriétés de l'Aluminium. Les autres paramètres fixés ayant un impact moindre sur les valeurs identifiées.

t_{Si} (nm)	d Épaisseur totale (nm)	R_{int} Résistance d'interface ($\times 10^9$ K.m ² .W ⁻¹)	k_{ND} Conductivité thermique (W/m-K)	R_k Résistance thermique totale ($\times 10^9$ K.m ² .W ⁻¹)
3	15.5	1.0±0.2	0.9±0.1	18.6±2.0
6	28.0	2.2±0.5	1.4±0.2	21.7±3.3
9	40.2	2.4±0.5	2.1±0.2	21.6±2.3
12	52.4	2.4±0.5	2.6±0.3	22.2±2.8

Tableau 3-8 : Paramètres identifiés pour les structures de 4 périodes.

t_{Si} (nm)	d Épaisseur totale (nm)	R_{int} Résistance d'interface ($\times 10^9 \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$)	κ_{ND} Conductivité thermique (W/m-K)	R_k Résistance thermique totale ($\times 10^9 \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$)
3	36.3	2.8±0.4	1.3±0.2	30.5±4.7
6	67.5	3.7±0.6	2.1±0.2	35.9±3.7
9	98.2	4.0±0.6	2.7±0.3	40.5±4.6
12	129	3.7±0.6	3.4±0.5	42.0±6.1

Tableau 3-9 : Paramètres identifiés pour les structures de 10 périodes.

Dans chaque cas, la résistance d'interface est petite en comparaison de la résistance thermique du super-réseau. Nous observons également que les valeurs de ces résistances ne sont pas les mêmes pour les deux séries d'échantillons. L'origine de ces différences peut être attribuée aux processus de déposition et de métallisation, les deux séries d'échantillons n'ayant pas été traitées en même temps.

3.2.3 Discussion des résultats

Indépendamment des mesures de Thermoréfectance, des mesures par la méthode 3ω ont été réalisées à l' « Institute for Integrative Nanosciences » de Dresden sur les échantillons de 10 périodes. Les modèles théoriques ont été développés au CEA Liten de Grenoble. Les résultats représentant la composante normale aux interfaces de la conductivité thermique en fonction de la période du multicouche L ($t_{Si} + t_{Ge}$) sont tracés sur la Figure 3-10.

Les résultats obtenus par Thermoréfectance et par méthode 3ω sont en très bon accord pour les échantillons de 10 périodes. Les différences visibles entre les conductivités thermiques des échantillons de 4 et 10 périodes sont dues à un taux de Ge légèrement différent sur les deux séries d'échantillons.

Le comportement linéaire de la conductivité thermique en fonction de la période montre que cette dernière peut être contrôlée en choisissant l'épaisseur des couches de Si. De plus, l'accord des résultats avec les valeurs prédites par le modèle d'interface diffusante confirme que les barrières de Ge se comportent comme des zones de haute diffusion pour les phonons acoustiques.

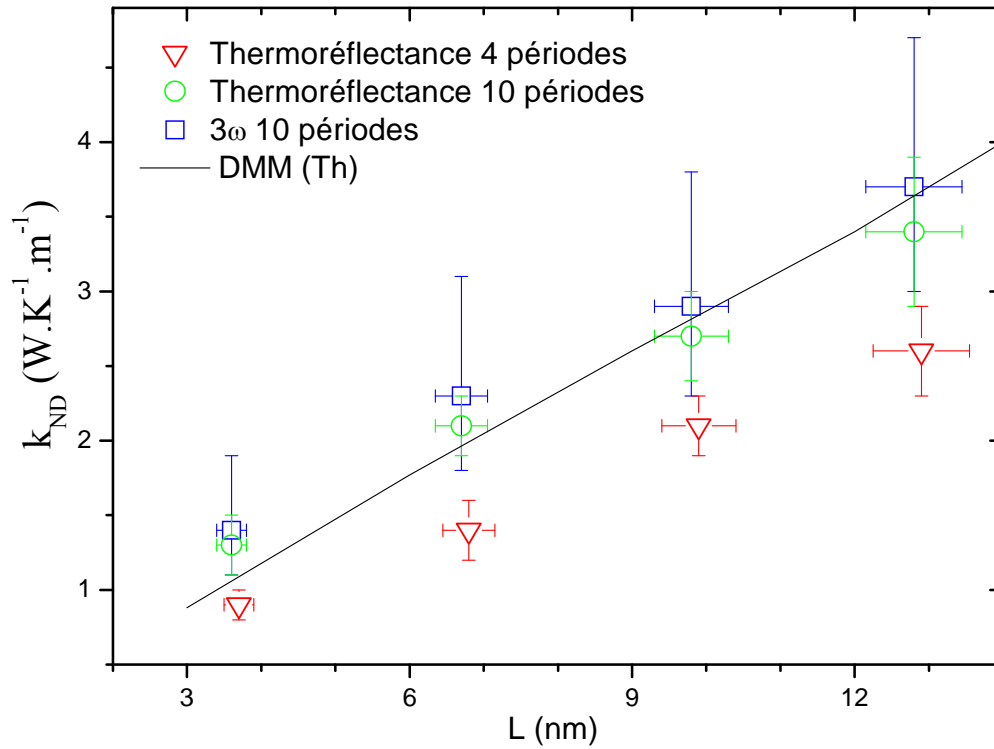


Figure 3-10 : Conductivité thermique identifiée par Thermoréflexance et méthode 3 ω . Conductivité thermique théorique prédite par modèle des interfaces diffusantes (Diffuse Mismatch Model).

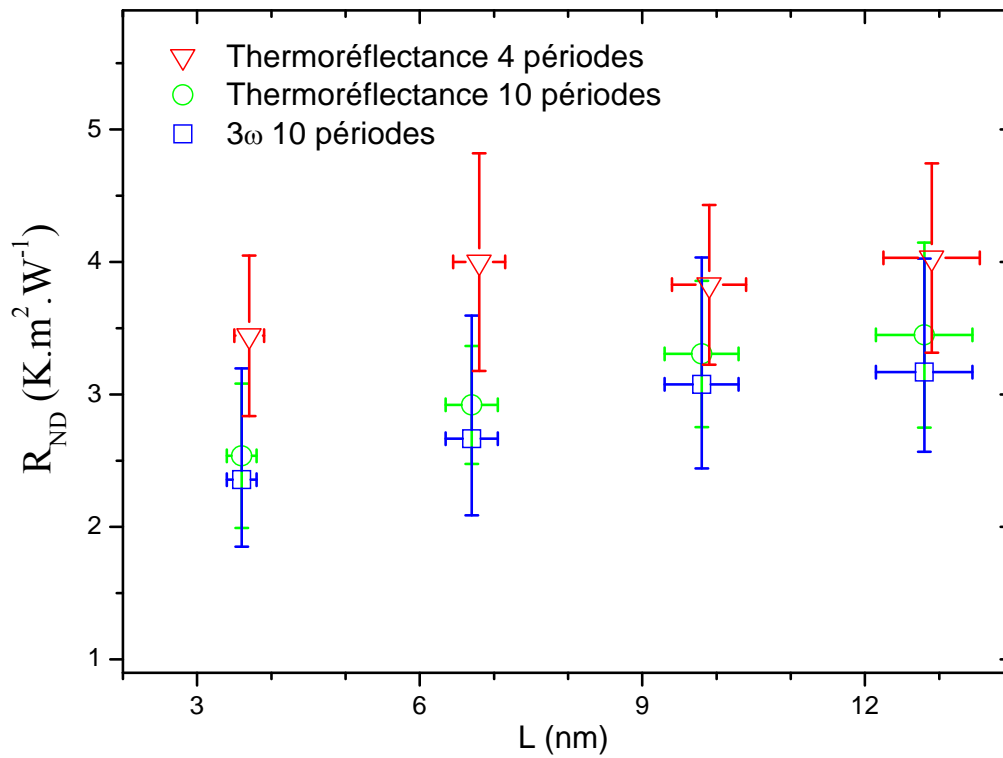


Figure 3-11 : Résistance thermique individuelle d'une interface de Ge.

3.2.4 Conclusion

La Figure 3-11 représente la résistance thermique d'une couche de Ge en fonction de la période. La valeur de cette résistance thermique est donnée par :

$$R_{ND} = \frac{1}{N} \cdot \frac{d}{k_{ND}} \quad (3.3)$$

où N représente le nombre de couches de Ge (5 ou 11). Les résistances calculées sont indépendantes de la période. Ce résultat démontre le caractère additif des résistances thermiques de Ge et suggère un transport balistique des phonons au sein des couches de Si. La résistance thermique totale est alors assurée par les couches de Ge agissant comme des barrières de phonons acoustiques. Différentes publications rapportent l'existence d'un minimum de conductivité thermique [39, 40, 54] selon la période. Le fait de ne pas observer cet effet renforce davantage l'idée du comportement purement diffusif des interfaces.

L'étude des super-réseaux contenant des îlots de Ge nous a montré que la conductivité thermique pouvait être bien contrôlée, son comportement est linéaire en fonction de la période de la structure. De plus, les valeurs de conductivité thermique mesurées sont à ce jour les plus faibles rapportées pour des nanomatériaux 2D à base de Silicium et de Germanium.

3.3 Spectroscopie térahertz de phonons cohérents par échantillonnage optique hétérodyne

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, l'intérêt des super-réseaux n'est pas uniquement thermique. La structuration de la matière en couche périodique provoque le repliement de la courbe de dispersion des phonons acoustiques. Cette modification a été étudiée par spectroscopie Raman [27, 28, 30] et par Pompe-Sonde [110-113]. Dans cette partie, nous allons étudier la réponse acoustique des super-réseaux par Thermoreflectance, nous allons voir l'influence de la couche métallique dans la génération des différents phénomènes cohérents. La résolution sub-picoseconde de la technique de Thermoréfectance Pompe-Sonde associée à la plage temporelle de 12ns accessible par la méthode asynchrone permet de réaliser une étude spectroscopique THz haute résolution (100MHz) des phonons cohérents.

Les super-réseaux étudiés ici ont été fournis par l'équipe du Professeur A. Shakouri de l'Université de Californie (Santa-Cruz). Trois types de super-réseaux Si/SiGe déposé par épitaxie par jet moléculaire sont étudiés, les périodes et les dopages en Ge sont rappelés dans le tableau suivant :

Échantillon	Super-réseau		Couche chapeau
	Nature des couches A/B	Épaisseurs des couches A/B	
#1	Si / Si _{0.4} Ge _{0.6}	4nm / 8nm	165nm Si _{0.8} Ge _{0.2}
#2	Si / Si _{0.7} Ge _{0.3}	20nm / 10nm	500nm Si _{0.9} Ge _{0.1}
#3	Si / Si _{0.7} Ge _{0.3}	10 nm / 5nm	500nm Si _{0.9} Ge _{0.1}

Tableau 3-10 : Caractéristiques des super-réseaux étudiés.

3.3.1 Thermoréfectance sans couche métallique

L'excitation directe des modes d'un super-réseau par une impulsion laser ultrabrève n'est pas récente et les modèles théoriques [114-116] expliquent bien les résultats expérimentaux observés. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de thermoréfectance lorsque la surface de l'échantillon n'est pas métallisée.

Certaines zones des échantillons #2 et #3 étant non métallisées, nous avons pu effectuer des mesures de Thermoréfectance et ainsi observer les interactions opto-acoustiques du super-réseau de façon directe. La couche chapeau, composée d'un alliage

de SiGe, est semi-transparente à l'onde laser autour de 800nm. Les réponses observées sont directement reliées à la structure du super-réseau.

La réponse réflectométrique des semi-conducteurs est bien différente de celle d'une couche métallique. Son allure est significative des phénomènes électroniques et de combinaison des paires-électrons-trous dans les semi-conducteurs. Autour de 100ps, on distingue des oscillations de faibles amplitudes (Figure 3-12).

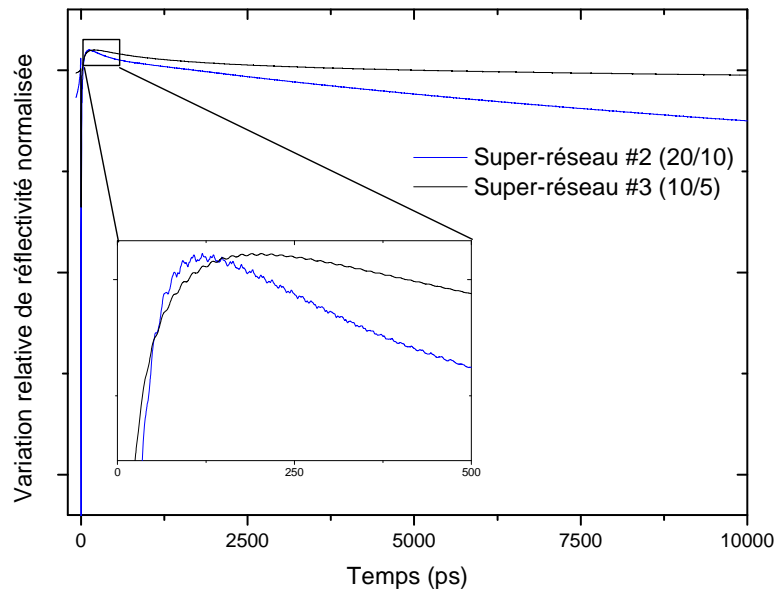


Figure 3-12 : Réponses des super-réseaux (20/10) et (10/5) non métallisés. (Encart) Zoom des réponses autour de 100ps.

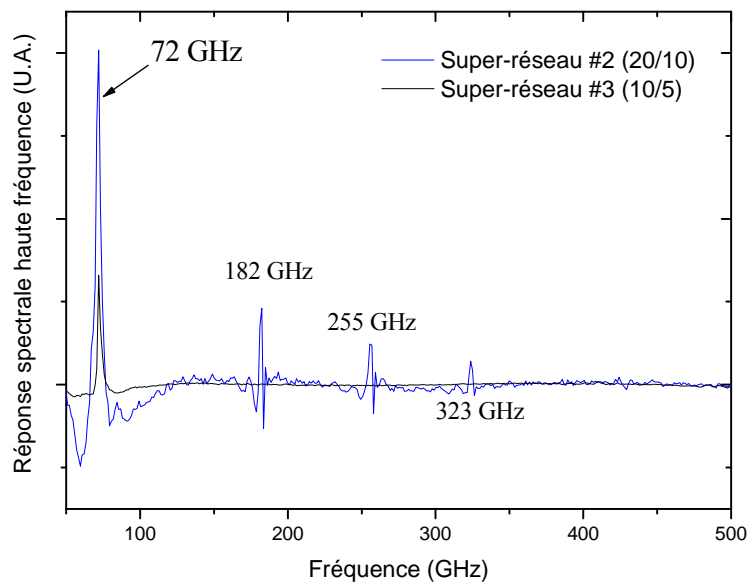


Figure 3-13 : Transformée de Fourier du signal réflectométrique des super-réseaux (20/10) et (10/5).

En faisant la transformée de Fourier rapide (FFT) du signal, on obtient une très forte composante basse fréquence. On supprime cette composante par soustraction d'une

somme de trois exponentielles. Les spectres obtenus (Figure 3-13) montrent tous un pic de fréquence de 72GHz. L'échantillon #3 (5/10) ne présente pas d'autres fréquences significatives contrairement à l'échantillon #2 (10/20).

Un triplet est observable aux fréquences de 182GHz, 255GHz et 323GHz. Nous interpréterons son origine dans la suite.

Oscillations Brillouin dans un matériau massif semi-transparent

Intéressons nous au pic de 72GHz, son origine est liée à l'interaction entre l'onde électromagnétique et la contrainte acoustique générée dans le semi-conducteur. Cette interaction est appelée « oscillations Brillouin ». Deux conditions sont nécessaires à son observation. Une partie de l'onde Pompe génère une contrainte acoustique, l'impulsion Sonde pénètre en profondeur dans le matériau et interagit avec cette contrainte. Le principe est illustré sur la Figure 3-14.

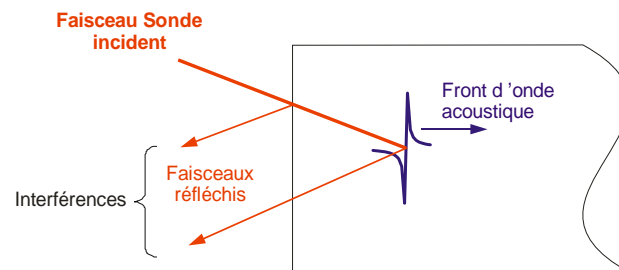


Figure 3-14 : Principe général de la génération d'oscillations Brillouin.

Une partie de l'onde laser Sonde incidente est réfléchiée à la surface de l'échantillon tandis qu'une autre partie pénètre dans le matériau. La variation locale de l'indice de réfraction créée par la perturbation acoustique réfléchit à son tour l'onde lumineuse. La rencontre des différents faisceaux réfléchis produit des interférences lumineuses constructives ou destructives selon la position du front d'onde acoustique.

La fréquence des oscillations Brillouin est dépendante de la longueur d'onde du faisceau Sonde λ_{Sonde} , de la vitesse de propagation du front acoustique V_s et de l'indice de réfraction n du matériau. Pour un faisceau arrivant en incidence normale à la surface, la fréquence Brillouin est donnée par [117-119]:

$$f_{Brillouin} = \frac{2n \cdot V_s}{\lambda_{Sonde}} \quad (3.4)$$

En écrivant la fréquence en fonction du vecteur d'onde acoustique tel que $f_{\text{Brillouin}} = \frac{k_{\text{Brillouin}}}{2\pi} \cdot V_s$, on remarque que la relation entre le vecteur d'onde Brillouin et le vecteur d'onde du faisceau Sonde est simplement donnée par :

$$k_{\text{Brillouin}} = 2n \cdot k_{\text{Sonde}} \quad (3.5)$$

Dans le cas présenté à la Figure 3-13, il est difficile de savoir si les oscillations Brillouin sont générées dans la couche chapeau ou dans le super-réseau. Mais l'amplitude des oscillations est synonyme d'une faible génération acoustique dans le semi-conducteur.

Oscillations Brillouin dans un super-réseau

Pour connaître l'origine des pics de plus hautes fréquences visibles sur le spectre de la Figure 3-13, nous traçons sur le même graphe le spectre de la FFT du signal réflectométrique et la courbe dispersion théorique des modes acoustiques longitudinaux pour le super-réseau (20/10) dans l'approximation élastique (voir Chapitre 1).

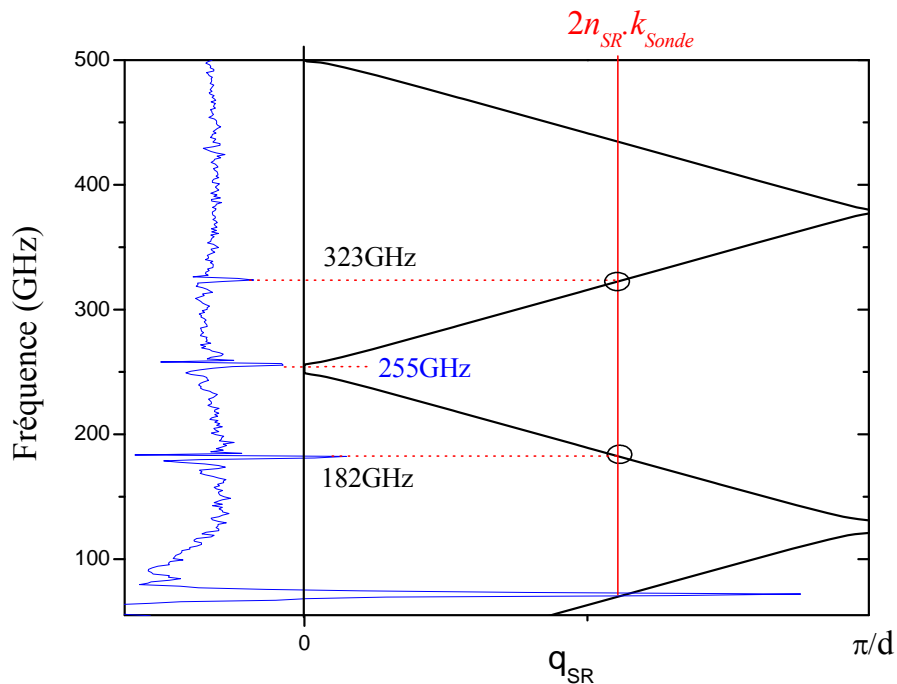


Figure 3-15 : (Gauche) FFT du signal réflectométrique. (Droite) Courbe de dispersion acoustique longitudinale d'un super-réseau Si/Si_{0.7}Ge_{0.3}, q_{SR} est le vecteur d'onde du super-réseau et d est l'épaisseur de la période.

Le repliement des branches acoustiques entraîne la vérification de la condition (3.5) pour plusieurs fréquences simultanément. Ainsi, les pics de fréquences de 182GHz et 323GHz correspondent au même vecteur d'onde du spectre replié du super-réseau. le

faisceau sonde interagit avec ces modes appelés « modes propagatifs » ou « modes Brillouin ».

A partir des vecteurs d'onde, nous pouvons déterminer l'indice de réfraction n_{SR} du super-réseau. La longueur d'onde Sonde étant ici de 820nm et $q_{SR} = (8.78 \pm 0.40)^{11} \times 10^7 \text{m}^{-1}$, l'indice de réfraction du super-réseau vaut :

$$n_{SR} = 5.7 \pm 0.3 \quad (3.6)$$

Mode de bords de zone et modes localisés de surface

Deux types de modes sont observables à l'approche ou à l'intérieur des gaps[114]. Les premiers sont des modes de bords de zone. Proche des gaps, la courbe de dispersion est plate, la vitesse de groupe des phonons est nulle, ce qui conduit à l'établissement d'un mode stationnaire dans le super-réseau.

Les seconds types de modes sont des modes localisés de surface. Ils sont situés à l'intérieur des bandes de fréquences interdites. Deux conditions sont nécessaires à leur observation. La contrainte mécanique doit être nulle en surface du matériau et l'impédance acoustique de la première couche doit être supérieure à l'impédance acoustique de la seconde couche[23, 120]. Ces modes étant situés à l'intérieur des gaps, ils s'atténuent très rapidement dans le super-réseau, ils correspondent à des vibrations des premières couches du super-réseau.

L'origine du pic de fréquence de 255GHz sur le super-réseau (20/10) est difficile à définir. S'agit-il d'un mode de centre de zone ou d'un mode localisé de surface ou observe-t-on ces deux modes simultanément ? Seul le calcul théorique des modes propres de la structure incluant la couche chapeau permettrait de lever cette incertitude.

L'interaction directe de l'onde laser dans le super-réseau a permis de mettre en évidence des modes propres du super-réseau ainsi que la présence de la première bande interdite en centre de zone de Brillouin repliée ($q_{SR} = 0$). Mais le faible coefficient d'absorption du Si et du SiGe ne permet pas de mettre en lumière les gaps et les modes de plus hautes fréquences observables par exemple dans des super-réseaux d'AlAs/GaAs[111, 113]. De plus, le vecteur d'onde de l'onde laser ne permet pas la génération de modes de bord de zone ($q_{SR} = \pi/d$).

¹¹ L'incertitude sur le vecteur d'onde q est obtenue en considérant une incertitude d'1nm sur l'épaisseur de la période d

3.3.2 Avec couche métallique semi-transparente

Lorsqu'une couche métallique de faible épaisseur ($\sim 15\text{nm}$) est déposée sur le matériau, une grande partie de l'impulsion Pompe est absorbée au sein de ce film entraînant la génération d'une onde acoustique longitudinale. Au signal de décroissance thermique habituelle (en présence d'une couche métallique) vient s'ajouter une contribution acoustique très riche comme le montre la Figure 3-16.

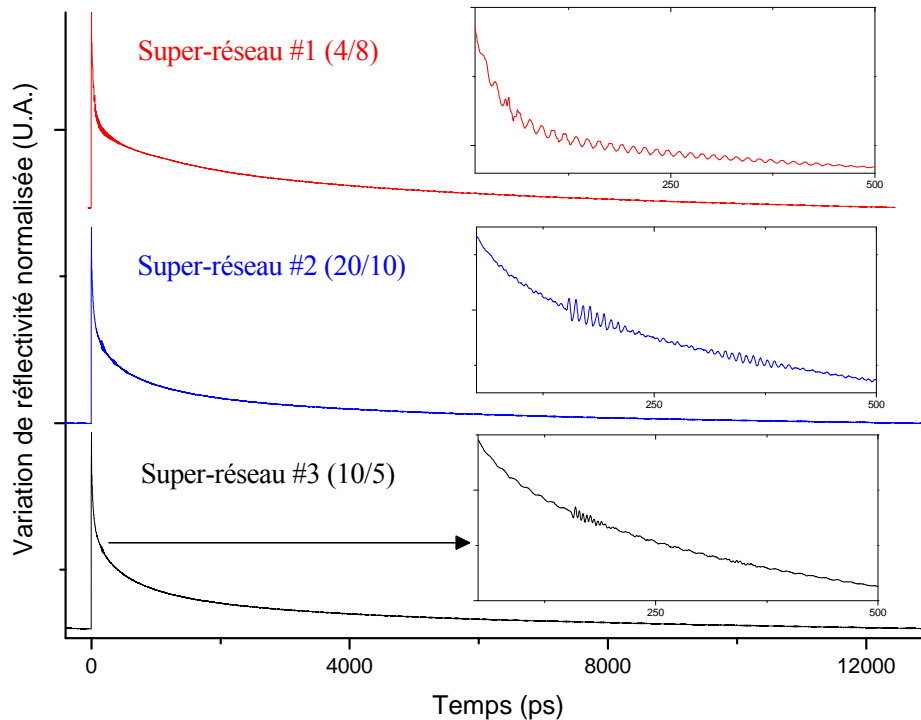


Figure 3-16 : Signaux réflectométriques des 3 super-réseaux. Les encarts sont des zooms des réponses aux temps courts (de 20ps à 500ps).

Les trois super-réseaux présentent de fortes réponses acoustiques. Ces oscillations se présentent comme des salves d'échos acoustiques se répétant à intervalle régulier. Ces échos sont noyés avec les oscillations Brillouin sur l'échantillon #1.

La Figure 3-17 présente les réponses acoustiques sans le fond thermique, on filtre également les oscillations Brillouin. Le tableau suivant résume la durée des échos, la période des oscillations ainsi que l'intervalle de répétition:

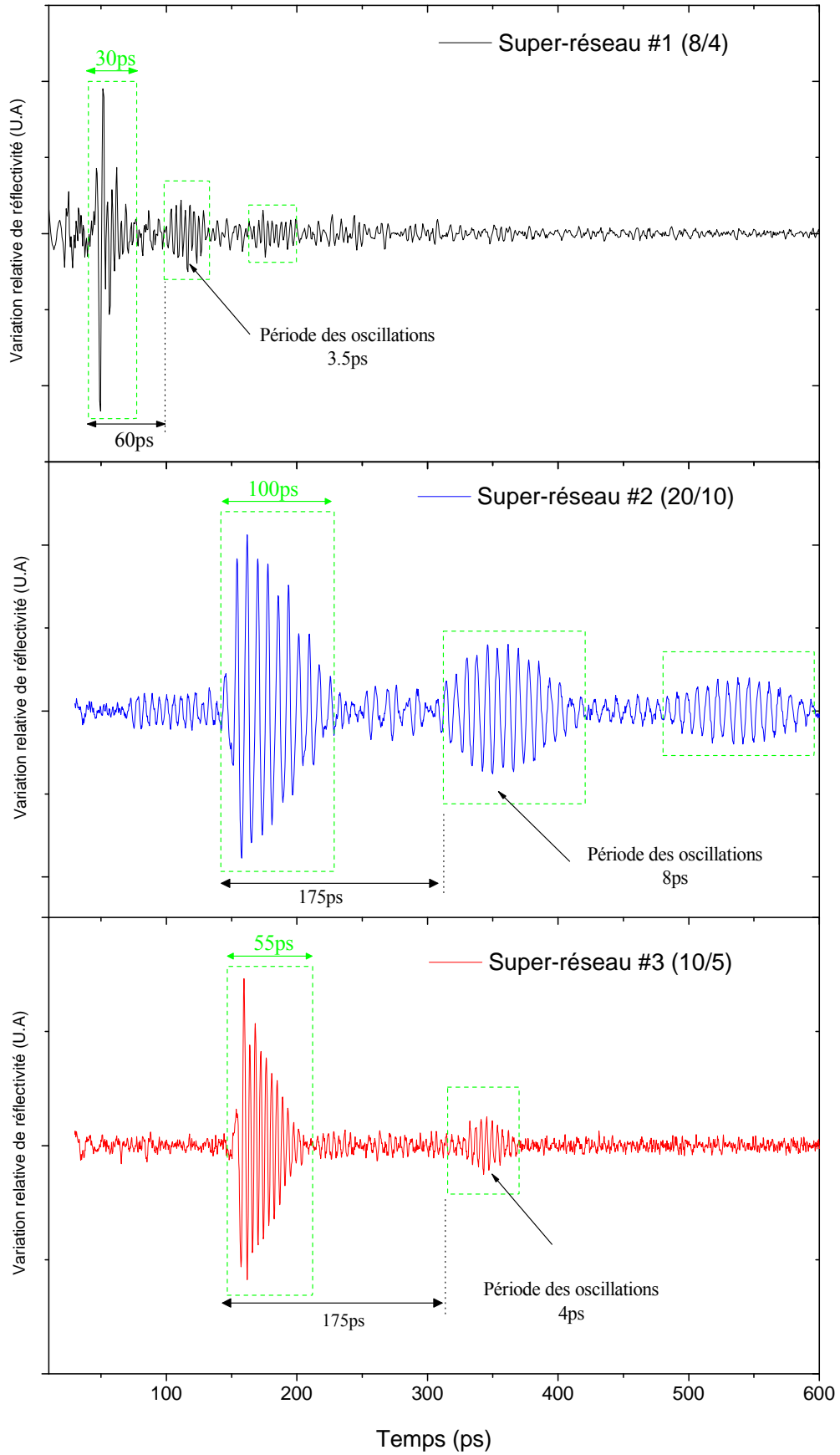


Figure 3-17 : Contribution acoustique sur les signaux de réflectivité.

Super-réseau	Durée des échos	Périodes des oscillations	Intervalles de répétition des échos	Nombre d'échos observés
#1 (4/8)	30ps	3.5ps	60ps	3
#2 (20/10)	100ps	8ps	175ps	3
#3(10/5)	55ps	4.2ps	175ps	2

Tableau 3-11 : Caractéristiques des échos acoustiques présents sur les signaux de réflectivité.

Les échos apparaissent à partir de 40ps sur l'échantillon #1 et 140ps sur les deux autres. Cette différence est due à l'épaisseur de la couche chapeau.

Des oscillations de plus faible période (~2ps) sont visibles dès les premiers temps sur l'échantillon #1.

La FFT des différents signaux est présentée sur la Figure 3-18, comme au paragraphe précédent, la contribution basse fréquence des signaux est supprimée pour observer de façon plus claire les hautes fréquences. Pour plus de clarté, la plage de fréquence accessible de 1THz n'est pas présentée dans son intégralité, l'échelle est choisie sur chaque graphe pour mettre en avant les fréquences les plus significatives.

La transformée de Fourier des salves d'échos se présente sous la forme d'un « peigne spectral ». En faisant l'étude de ces peignes, on constate le lien direct avec les caractéristiques des salves d'échos présentées dans le Tableau 3-11:

- La fréquence centrale du peigne correspond à l'inverse de la période d'oscillation des échos.
- L'écart en fréquence entre les pics du peigne correspond à l'inverse du temps de vol des échos dans la couche chapeau.

Les peignes sont issus d'interférences spectrales entre les différentes salves d'échos. Comme nous le verrons dans la suite, ils ne sont plus présents lorsque l'on considère la FFT d'un seul écho acoustique.

L'échantillon #1 présente également un pic de fréquence caractéristique à 527GHz. Cette fréquence correspond aux oscillations visibles dès les premiers temps sur la Figure 3-17. Sa forme est caractéristique d'un mode (de bord de zone ou d'un mode localisé) dont nous avons fait l'étude précédemment.

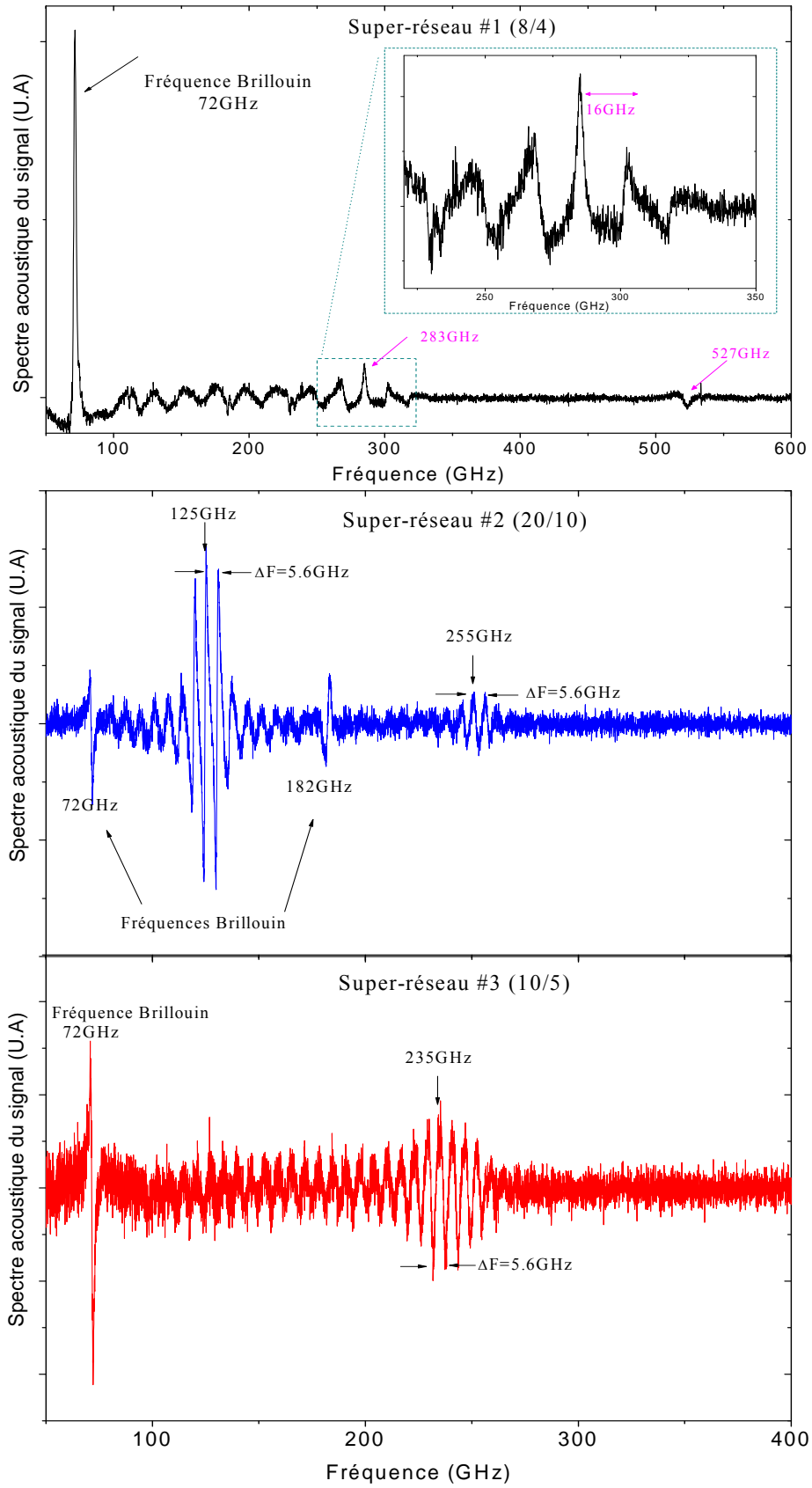


Figure 3-18 : Transformée de Fourier des signaux acoustiques (la contribution basse fréquence est supprimée).

Sur le spectre du super-réseau #2, nous voyons également un second peigne spectral de fréquence centrale 255GHz. L'amplitude de cet écho étant plus faible, il était difficile de le distinguer sur la Figure 3-17. Cette fréquence correspond au mode que nous avons identifié au paragraphe précédent sans film métallique.

Le tableau suivant résume les principales fréquences observées avec et sans couche métallique:

Super-réseau	Avec couche métallique		Sans couche métallique
	Fréquence centrale	Intervalle spectral du peigne	Fréquence observée
#1 (4/8)	282GHz	16GHz	X
	527GHz	X	
#2 (20/10)	125GHz	5.6GHz	Non observée
	255GHz	5.6GHz	255GHz
#3(10/5)	235GHz	5.6GHz	Non observée

Tableau 3-12 : Principales fréquences observées sur les trois super-réseaux avec et sans couche métallique.

Lorsque les échantillons sont recouverts d'un film métallique, les signatures acoustiques nous fournissent des informations supplémentaires en comparaison d'une excitation directe. Certaines fréquences caractéristiques, dont nous allons discuter l'origine, apparaissent alors.

Discussion des résultats

La présence de la couche d'Aluminium permet la génération d'une onde acoustique longitudinale de spectre large. Dans l'approximation d'un milieu infini, le spectre de la déformation acoustique s'écrit en fonction de la fréquence [26, 121] :

$$\frac{2\pi f}{(2\pi f)^2 + \left(\frac{v_{Al}}{\xi_{Al}}\right)^2} \quad (3.7)$$

Où v_{Al} et ξ_{Al} sont respectivement la vitesse de l'onde acoustique longitudinale et la profondeur de pénétration optique dans l'Aluminium. Le spectre de la déformation à l'allure suivante :

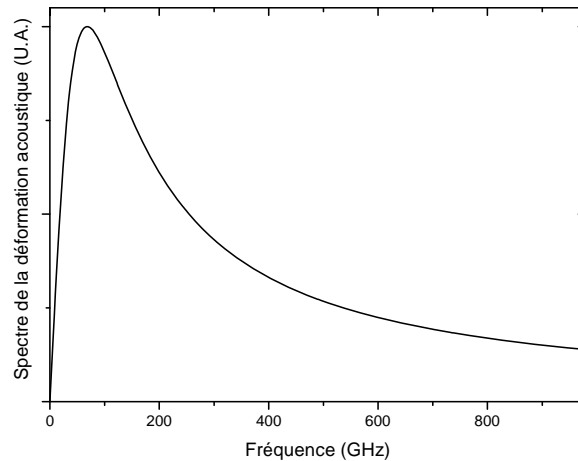


Figure 3-19 : Spectre de la déformation acoustique généré dans un film semi-infini d'Aluminium.

Le spectre de la Figure 3-19 présente un maximum autour de 145GHz et s'étend au-delà du THz. Thomsen *et Al* [83] ont montré que le spectre de la contrainte acoustique générée dans la couche chapeau est plus étroit. La largeur du spectre de la déformation acoustique est donc due majoritairement à la génération dans le film métallique.

De manière similaire au paragraphe 3.3.1, nous traçons sur la même figure la courbe de dispersion théorique des phonons acoustiques dans le modèle de Rytov et la transformée de Fourier des échos acoustiques. Pour cela, nous calculons la FFT du signal à partir des temps courts et jusqu'à la fin de la première salve d'échos. Cette méthode diminuera la résolution spectrale mais permettra d'identifier la fréquence des différents modes. Les différents graphes sont tracés sur la Figure 3-20.

En comparant la transformée de Fourier des salves d'échos et les courbes de dispersion théoriques des trois super-réseaux, on voit que les fréquences des échos sont situées dans les bandes interdites du super-réseau. On comprend maintenant que l'onde acoustique générée dans le film métallique se propage dans la couche chapeau puis atteint le super-réseau. Le contenu spectral de cette onde s'étendant au-delà du THz, certaines fréquences correspondant aux fréquences interdites du super-réseau subissent des réflexions de Bragg et sont réfléchies vers la surface libre de l'échantillon. Les salves d'échos successifs visibles sur la Figure 3-17 correspondent aux différents allers-retours de ces fréquences interdites dans la couche chapeau.

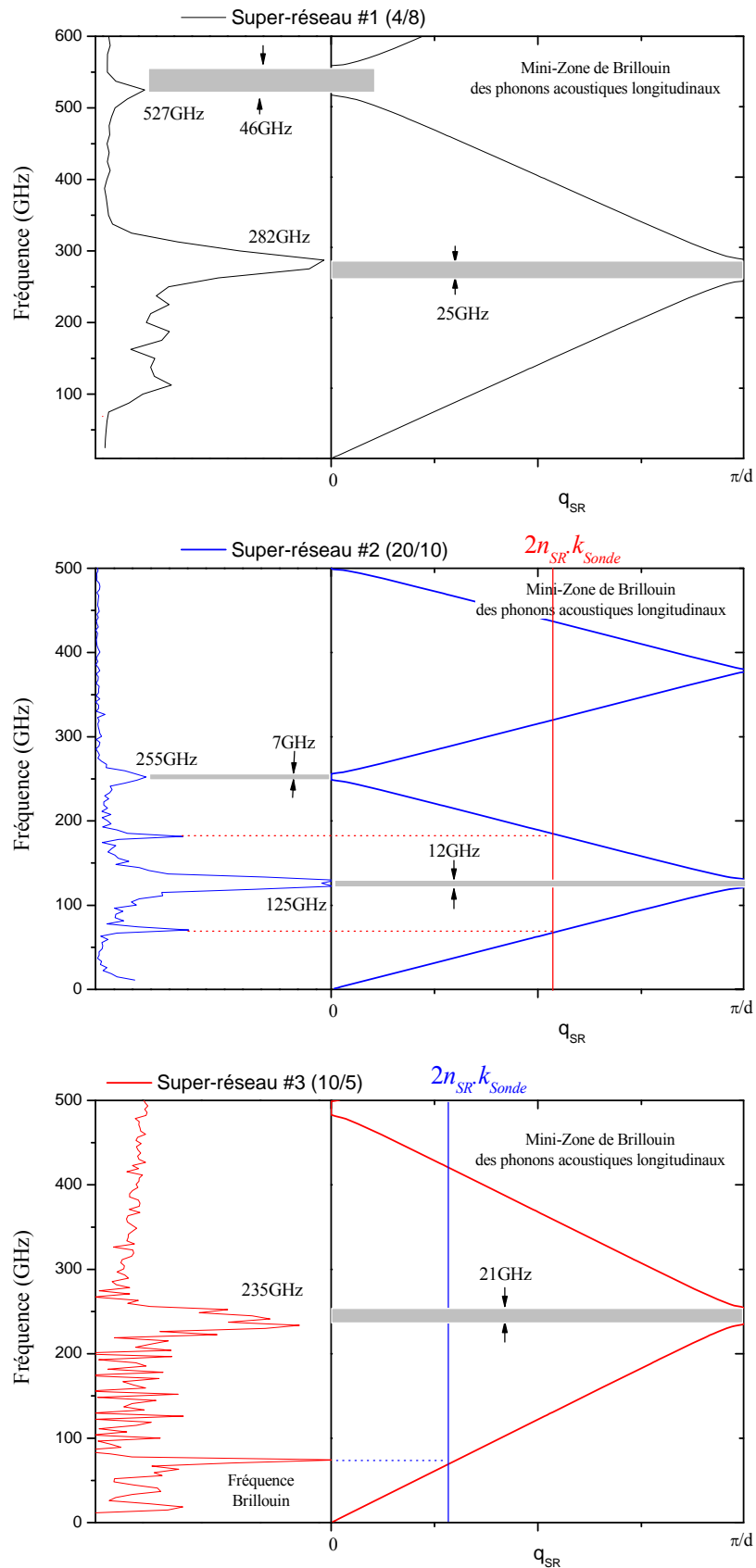


Figure 3-20 : (Gauche) Contenu spectral des échos acoustiques. (Droite) Courbes de dispersion théoriques des phonons acoustiques dans le modèle élastique. (Le pic Brillouin a été filtré sur le premier graphe pour faire ressortir les fréquences d'intérêt).

Contrairement à une excitation sans couche métallique ou aux méthodes Raman, l'acoustique picoseconde permet l'observation des fréquences interdites du super-réseau en bord et en centre de la zone de Brillouin et démontre toutes les propriétés de sélectivité spectrale des super-réseaux.

3.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés thermiques et acoustiques de différents types de super-réseaux.

Nous avons tout d'abord identifié les conductivités thermiques de super-réseaux déposés par CVD. D'après les valeurs identifiées, nous avons vu que dans ce cas les effets de résistances d'interface étaient dominants. Pour les mêmes raisons nous n'avons pas observé de changement significatif de la conductivité en présence de contraintes mécaniques dans le super-réseau. La rugosité des interfaces des multicouches déposés par CVD doit donc être étudiée plus en détail.

Nous avons ensuite présenté les études de super-réseaux contenant des nanodots de Ge. Nous avons montré que ces interfaces agissent comme des barrières de phonons et permettent le contrôle des propriétés thermiques. Ainsi nous avons reporté les plus faibles valeurs de conductivités thermiques connues à ce jour pour des alliages 2D de Si et de Ge.

Enfin nous avons étudié les propriétés acoustiques de trois super-réseaux. Nous avons mis en évidence les bandes interdites résultant de la structuration de la période à l'échelle nanométrique et la sélectivité spectrale des super-réseaux. Par une technique d'acoustique picoseconde nous avons également mis en lumière les bandes interdites habituellement inaccessibles par des méthodes spectroscopiques traditionnelles, c'est-à-dire les gaps situés en bord de zone de Brillouin.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le travail réalisé au cours de cette thèse traite de la caractérisation et du contrôle des propriétés de nanomatériaux appelés super-réseaux. Il est reconnu que la structuration de la matière à l'échelle nanométrique permet de contrôler et d'adapter les propriétés (électrique, mécanique ou thermique) selon les besoins. Il est cependant impossible de comprendre les mécanismes sans connaissances particulières des mécanismes de transport mis en jeu dans les matériaux massifs. Pour cette raison, il nous a paru essentiel de rappeler les principaux résultats et les notions de base de la physique de la matière à l'état solide. La vibration individuelle des atomes ainsi que la quantification des modes nous a permis de traiter de manière qualitative les phénomènes microscopiques responsables du transport thermique dans les solides massifs. Il est indispensable de faire le lien avec les propriétés de transport macroscopiques et notamment l'équation de Fourier.

La méthode des quadripôles thermiques permet de faire ce lien en proposant une méthode de résolution de l'équation de la chaleur. Nous avons appliqué cette méthode à une structure multicouche soumise à une excitation de symétrie cylindrique en incluant les résistances d'interface. La résolution dans l'espace de Laplace-Hankel permet de calculer numériquement l'évolution de la température en surface. Ce modèle est utilisé au Chapitre 2 pour décrire les phénomènes de transfert thermique par diffusion lors d'une expérience de Thermoréflexance Pompe-Sonde.

Propriétés acoustiques des super-réseaux

Nous avons consacré la fin du premier chapitre à l'étude des propriétés acoustique et thermique des super-réseaux. Nous avons tout d'abord évoqué les effets de la périodicité artificielle des super-réseaux sur la relation de dispersion dans l'approximation élastique de Rytov. Nous avons montré que lorsqu'une onde acoustique se propage perpendiculairement aux interfaces du matériau, des bandes de fréquences interdites ou gaps apparaissent en bord et en centre de la mini-zone de Brillouin. Ces gaps sont dus réflexions de Bragg se produisant aux interfaces pour certains vecteurs d'onde. Nous avons également montré que des bandes interdites pouvaient apparaître dans la zone de Brillouin augmentant ainsi la sélectivité spectrale des super-réseaux. Ces bandes intérieures de zone sont provoquées par des phénomènes de conversion de mode se produisant lors de la réflexion de Bragg des ondes aux interfaces. Cette conversion ne peut exister que lorsque l'onde acoustique se propage en faisant un angle par rapport à la normale aux interfaces. La modification de ces propriétés acoustiques liées à la

nanostructuration affecte directement le transport des phonons et donc les propriétés thermiques.

Propriétés thermiques des super-réseaux

Nous nous sommes intéressés aux différentes raisons expliquant la réduction de la conductivité thermique observée dans les super-réseaux à des valeurs inférieures à celles des alliages classiques. Même si ce sujet prête encore à discussion à l'heure actuelle, deux tendances apparaissent clairement : la succession de barrières thermiques provoquée par l'empilement des couches et les phénomènes d'interférence dues aux réflexions de Bragg. La diminution de la densité d'état phononique dans les structures à faibles dimensionnalités, la présence de bandes interdites, la diminution de la vitesse de groupe due à un « aplatissement » de la courbe de dispersion et la facilité à produire des processus mini-Umklapp sont autant d'autres raisons pouvant être évoquées pour comprendre cette réduction. Afin d'étudier ces super-réseaux, nous avons développé une méthode d'identification utilisant la Thermoréfectance Pompe-Sonde Asynchrone, objet du Chapitre 2.

Métrologie thermique par Thermoréfectance Pompe-Sonde

Lorsque l'échantillon est recouvert d'un film métallique opaque, la variation relative de réflectivité enregistrée par Thermoréfectance Pompe-Sonde laser est proportionnelle à la température en surface du matériau. En utilisant le modèle thermique décrit au Chapitre 1 et en incluant les effets cumulatifs produit par le train d'impulsions laser femtoseconde modulée en intensité ou non, nous avons développé les expressions des signaux thermiques théoriques obtenus par de deux méthodes d'échantillonnage optique différentes.

La première, dite « synchrone », est la plus répandue dans les laboratoires d'optique. Une ligne à retard mécanique se déplace et modifie le chemin optique d'une des deux impulsions. Mais la présence d'éléments mobiles engendre des perturbations sur la forme des signaux. La divergence naturelle de même que les variations de pointé dues à un mauvais alignement des faisceaux gaussiens deviennent alors des facteurs prépondérants de la forme du signal. Pour s'affranchir de ces artefacts, nous avons développé une approche créant un retard électronique. Deux cavités lasers sont asservies et légèrement décalées en fréquence, d'où de nom de méthode « Asynchrone ». Dans cette configuration, la platine de translation et la détection synchrone sont supprimées. Les principaux avantages de cette technique sont l'absence de tous artefacts sur l'acquisition

du signal et surtout une vitesse d'acquisition 10^5 fois supérieure à la méthode « traditionnelle ». La comparaison des signaux obtenus par l'une ou l'autre montre que la partie réelle du signal synchrone et le signal en amplitude de la méthode asynchrone sont identiques (à un offset et un facteur d'amplitude près).

Méthode Asynchrone et modulation de fréquence appliquée à la nanothermie

Néanmoins dans l'approche asynchrone, la modulation en intensité de la Pompe et la détection synchrone n'étant plus nécessaire, la partie imaginaire, significative du refroidissement en profondeur de l'échantillon, est absente. Le développement d'une approche sans ligne à retard et avec modulation du faisceau Pompe est en cours. Le retard Pompe-Sonde est produit par le déphasage des trains d'impulsion des cavités laser asservies. Cette technique bénéficie de l'absence d'éléments mobiles et donc d'artefacts ainsi que l'information supplémentaire de la partie imaginaire du signal. Les premiers résultats montrent un très bon accord entre le comportement thermique prédit par le modèle et les courbes de Thermoréfectance.

Le nouveau degré de liberté apporté par la fréquence de modulation nous permettra de réduire ou d'améliorer la sensibilité à certains paramètres. Par exemple, l'incertitude liée à la valeur de la composante radiale de la conductivité thermique de matériaux anisotropes tels que les super-réseaux pourra être résolue.

Un couplage du modèle avec les coefficients thermo-optiques des matériaux (obtenus par ellipsométrie) et la prise en compte de termes sources en profondeur est également en cours de développement. Cette extension du modèle nous permettra de tenir compte de la pénétration optique des impulsions laser dans le matériau lorsque le film métallique est optiquement semi-transparent.

Le troisième chapitre fournit une étude complète des propriétés des super-réseaux par Thermoréfectance. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'identification de la conductivité thermique de différents super-réseaux, la seconde partie montre que la Thermoréfectance permet également de réaliser une étude spectroscopique THz de phonons cohérents.

Identification de conductivité thermique de super-réseaux Si/SiGe

Nous avons tout d'abord identifiés les conductivités thermiques de super-réseaux déposés par CVD pour différentes périodes, les valeurs trouvées montrent que dans notre cas le nombre de résistances d'interface traversé par le flux de chaleur est le paramètre

dominant la réduction de la conductivité thermique. Pour ces mêmes raisons, aucune influence des contraintes mécaniques induites par la structure de la couche tampon optimisée n'a été observée. Des échantillons de périodes et de stœchiométries différents sont en cours de fabrication.

Nous avons également montré qu'il était possible de contrôler la conductivité thermique. En effet, la croissance par épitaxie par jet moléculaire permet d'insérer, entre chaque couche de Si, des couches de Ge qui prenant la forme d'îlots. Nous avons montré que ces d'îlots se comportent comme des barrières diffusantes de phonons. Selon l'épaisseur des couches de Si, la conductivité thermique suit une variation linéaire (pour des couches de Si allant de 3nm à 12nm). L'absence de minimum de conductivité thermique, observée dans des super-réseaux, renforce davantage la thèse de phénomènes de diffusion de phonons aux interfaces. Les valeurs identifiées, par Thermoréfectance et par la méthode à 3ω , sont à ce jour les plus faibles valeurs reportées pour des structures 2D à base de Silicium et de Germanium. Le même type de structures mais déposé par CVD est également en cours de fabrication.

Spectroscopie THz de phonons cohérents dans les super-réseaux

Le repliement du spectre de dispersion dû à la structuration période provoque l'apparition des bandes phononiques interdites dans la min-zone de Brillouin des super-réseaux. La spectroscopie Raman montre parfaitement les bandes interdites en centre de zone mais le faible vecteur d'onde de la lumière ne permet pas de mettre en lumière l'intégralité de la zone de Brillouin. Par une technique d'acoustique picoseconde, nous sommes parvenus à mettre en évidence la présence des bandes interdites de bord de zone. Pour cela, la présence d'un film métallique, d'épaisseur inférieure à quelques profondeurs de pénétration optique, est indispensable pour la génération d'une onde acoustique longitudinale d'extension spectrale supérieure au THz. L'existence des bandes interdites est alors révélée par la réflexion de certaines composantes spectrales de l'onde, ne pouvant se propager dans le super-réseau, réfléchi vers la surface de l'échantillon. Le développement d'un modèle théorique permettant de prédire la position et l'excitabilité des modes propres d'un super-réseau en fonction des propriétés des impulsions Pompe et Sonde est un projet actuellement en cours. De même que la fabrication de structures permettant de générer une onde acoustique formant un angle par rapport à la normale aux interfaces d'un super-réseau fera prochainement l'objet d'un post-doc à l'Université de Santa-Cruz. Ces nouveaux échantillons devraient permettre d'observer les bandes interdites à l'intérieur de la zone de Brillouin repliée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides*.
- [2]- Tubino, R., L. Piseri, and G. Zerbi, *Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(3): p. 1022-1039, (<http://link.aip.org/link/?JCP/56/1022/1>).
- [3]- Royer, D. and E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides*. 1996: Masson.
- [4]- Every, A.G., *General, Closed-Form Expressions for Acoustic Waves in Cubic Crystals*. Physical Review Letters, 1979. **42**(16): p. 1065, (<http://link.aps.org/abstract/PRL/v42/p1065>).
- [5]- Hall, J.J., *Electronic Effects in the Elastic Constants of n-Type Silicon*. Physical Review, 1967. **161**(3): p. 756, (<http://link.aps.org/abstract/PR/v161/p756>).
- [6]- Taylor, B., H.J. Maris, and C. Elbaum, *Focusing of Phonons in Crystalline Solids due to Elastic Anisotropy*. Physical Review B, 1971. **3**(4): p. 1462, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v3/p1462>).
- [7]- Frenkel, J., *Wave mechanics*, ed. T.i.s.o.m.o. Physics. 1936: Oxford University Press.
- [8]- Ziman, J.W., *Electrons and Phonons*. 1960: Oxford University Press.
- [9]- Cahill, D.G., et al., *Nanoscale thermal transport*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**: p. 793,
- [10]- Tien, C.L., A. Majumdar, and F.M. Gerner, *Microscale Energy Transport*, ed. T.a. Francis. 1998: Bristol.
- [11]- Huxtable, S.T., et al., *Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices*. Appl. Phys. Lett., 2002. **80**(10): p. 1737-1739, (<http://link.aip.org/link/?APL/80/1737/1>).
- [12]- Luttinger, J.M., *Theory of Thermal Transport Coefficients*. Physical Review, 1964. **135**(6A): p. A1505, (<http://link.aps.org/abstract/PR/v135/pA1505>).
- [13]- Callaway, J., *Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures*. Physical Review, 1959. **113**(4): p. 1046, (<http://link.aps.org/abstract/PR/v113/p1046>).
- [14]- Holland, M.G., *Analysis of Lattice Thermal Conductivity*. Physical Review, 1963. **132**(6): p. 2461, (<http://link.aps.org/abstract/PR/v132/p2461>).
- [15]- Majumdar, A., *Microscale heat conduction in dielectric thin films*. ASME Transactions Journal of Heat Transfer, 1993. **115**: p. 7-16,
- [16]- Klemens, P.G., *Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures*. Phys. Rev., 1960. **119**(2): p. 507, (<http://link.aps.org/abstract/PR/v119/p507>).
- [17]- Berman, R., *Thermal conduction in Solids*. 1976, Oxford: Oxford University Press.
- [18]- D.Maillet and J.C.Batsale, *Thermal quadrupoles, Solving the heat equation through integral transforms*. 2000: Wiley.

- [19]- P.Den-Iseger, *Numerical transform inversion using gaussian quadrature*. Probability in the Engineering and Informational Sciences, 2006. **20**: p. 1-44,
- [20]- A.Degiovanni and J.C. Batsale, *A propos des conditions aux limites de 4ème et 5ème espèces*. J. Heat Mass Transfer (Technical notes), 1994. **37**(5),
- [21]- Colvard, C., et al., *Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl) As superlattices*. Physical Review B, 1985. **31**(4): p. 2080–2091-2080–2091, (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.2080>).
- [22]- Rytov, S.M., *Acoustical properties of a thinly layered medium*. Sov. Phys.Acoust., 1956. **2**(68),
- [23]- Grahn, H.T., et al., *Time-resolved study of vibrations of a-Ge:H/a-Si:H multilayers*. Physical Review B, 1988. **38**(9): p. 6066, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v38/p6066>).
- [24]- Tamura, S., D.C. Hurley, and J.P. Wolfe, *Acoustic-phonon propagation in superlattices*. Physical Review B, 1988. **38**(2): p. 1427–1449-1427–1449, (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.1427>).
- [25]- Simkin, M.V. and G.D. Mahan. *Umklapp scattering and heat conductivity of superlattices*. in *Proceedings - IEEE International Symposium on Circuits and Systems*. 2001.
- [26]- Ezzahri, Y., et al., *Coherent phonons in Si SiGe superlattices*. Phys. Rev. B, 2007. **75**(19), (<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-34347350201&partnerID=40>).
- [27]- Barker, A.S., J.L. Merz, and A.C. Gossard, *Study of zone-folding effects on phonons in alternating monolayers of GaAs-ALAs*. Physical Review B, 1978. **17**(8): p. 3181, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v17/p3181>).
- [28]- Colvard, C., et al., *Observation of Folded Acoustic Phonons in a Semiconductor Superlattice*. Physical Review Letters, 1980. **45**(4): p. 298, (<http://link.aps.org/abstract/PRL/v45/p298>).
- [29]- Sapriel, J., et al., *Light scattering from vibrational modes in GaAs-Gal-xAlxAs superlattices and related alloys*. Physical Review B, 1983. **28**(4): p. 2007, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v28/p2007>).
- [30]- Brugger, H., et al., *Folded acoustic phonons in Si-SixGe1-x superlattices*. Physical Review B, 1986. **33**(8): p. 5928, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v33/p5928>).
- [31]- Swartz, E.T. and R.O. Pohl, *Thermal boundary resistance*. Rev. Mod. Phys., 1989. **61**(3): p. 605, (<http://link.aps.org/abstract/RMP/v61/p605>).
- [32]- Yang, B. and G. Chen, *Partially coherent phonon heat conduction in superlattices*. Phys. Rev. B, 2003. **67**(19): p. 195311, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v67/e195311>).
- [33]- Chen, J., *Studies in phonon engineering*, in *October*. 2004.
- [34]- Perrin, B., et al., *Développements récents en Acoustique Picoseconde*. AIP, 1997. **2**: p. 117,
- [35]- Ren, S.Y. and J.D. Dow, *Thermal conductivity of superlattices*. Physical Review B, 1982. **25**(6): p. 3750-3750, (http://prola.aps.org/abstract/PRB/v25/i6/p3750_1).

- [36]- Morath, C.J., et al., *Picosecond optical studies of amorphous diamond and diamondlike carbon: Thermal conductivity and longitudinal sound velocity*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(5): p. 2636-2640, (<http://link.aip.org/link/?JAP/76/2636/1>).
- [37]- Little, W.A., *The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures*. Canadian Journal of Physics, 1959. **37**: p. 334,
- [38]- Koh, Y.K., et al., *Heat-transport mechanisms in superlattices*. Adv. Funct. Mater., 2009. **19**(4): p. 610-615, (<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-61349132073&partnerID=40>).
- [39]- Simkin, M.V. and G.D. Mahan, *Minimum Thermal Conductivity of Superlattices*. Phys. Rev. Lett., 2000. **84**(5): p. 927-930, (<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001248353&partnerID=40>).
- [40]- Venkatasubramanian, R., *Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures*. Physical Review B, 2000. **61**(4): p. 3091, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v61/p3091>).
- [41]- Zeng, G., et al., *Power Generator Modules of Segmented Bi₂Te₃ and ErAs:(InGaAs)_{1-x}(InAlAs)_x*. J. Electron. Mat., 2008. **37**(12): p. 1786-1792, (<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-008-0435-2>).
- [42]- Lee, M.L. and R. Venkatasubramanian, *Effect of nanodot areal density and period on thermal conductivity in SiGe/Si nanodot superlattices*. Appl. Phys. Lett., 2008. **92**(053112),
- [43]- Zeng, G., et al., *ErAs:InGaAs/InGaAlAs superlattice thin-film power generator array*. Appl. Phys. Lett., 2006. **88**(11): p. 113502-3, (<http://link.aip.org/link/?APL/88/113502/1>).
- [44]- Zeng, G., et al. *400 element ErAs: InGaAs/InGaAlAs superlattice power generator*. in MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. 2006: Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999.
- [45]- Yao, T., *Thermal properties of AlAs/GaAs superlattices*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(22): p. 1798-1800, (<http://link.aip.org/link/?APL/51/1798/1>).
- [46]- Yu, X.Y., et al., *Temperature dependence of thermophysical properties of GaAs/AlAs periodic structure*. Applied Physics Letters, 1995. **67**(24): p. 3554-3556, (<http://link.aip.org/link/?APL/67/3554/1>).
- [47]- Lee, S.M., D.G. Cahill, and R. Venkatasubramanian, *Thermal conductivity of Si-Ge superlattices*. Appl. Phys. Lett., 1997. **70**(22): p. 2957-2959, (<http://link.aip.org/link/?APL/70/2957/1>).
- [48]- Chen, G., et al. *Heat conduction in alloy-based superlattices*. in International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceedings. 1998.
- [49]- Capinski, W., et al., *Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique*. Physical Review B, 1999. **59**: p. 8105–8113,
- [50]- Capinski, W., et al., *Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices*. Physica B: Physics of Condensed Matter, 1999. **263**: p. 530–532,

- [51]- Liu, J.L., et al., *Experimental study of a surfactant-assisted SiGe graded layer and a symmetrically strained Si/Ge superlattice for thermoelectric applications*. Thin Solid Films, 2000. **369**(1): p. 121-125, (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034224490&partnerID=40>).
- [52]- Borca-Tasciuc, T., et al., *Thermal conductivity of symmetrically strained Si/Ge superlattices*. Superlattices Microstruct., 2000. **28**(3): p. 199-206, (<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034273743&partnerID=40>).
- [53]- Huxtable, S., et al., *Thermal conductivity of indium phosphide-based superlattices*. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, 2000. **4**: p. 197-203,
- [54]- Chakraborty, S., et al., *Thermal conductivity in strain symmetrized Si/Ge superlattices on Si(111)*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(20): p. 4184-4186, (<http://link.aip.org/link/?APL/83/4184/1>).
- [55]- Patiño López, L.D., *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique: Techniques et Modélisation*. 2004, Université de Bordeaux 1: Bordeaux.
- [56]- Rowe, D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*. 1995: CRC Press.
- [57]- Rowe, D.M. and C.M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*. 1983: Holt, Rinehart, Winston.
- [58]- Tritt, T.M., *Measurement and characterization techniques for thermoelectric materials*. 1997: Material Research Society proceedings.
- [59]- Cahill, D.G., *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: The 3 ω method*. Review of Scientific Instruments, 1990. **61**(2): p. 802-808, (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-36549099049&partnerID=40>).
- [60]- Cahill, D.G., et al., *Thermal conductivity of thin films: Measurements and understanding*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989. **7**(3): p. 1259-1266, (<http://link.aip.org/link/?JVA/7/1259/1>).
- [61]- Cahill, D.G. and R.O. Pohl, *Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau*. Physical Review B, 1987. **35**(8): p. 4067, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v35/p4067>).
- [62]- Cahill, D.G., A. Bullen, and S.M. Lee, *Interface thermal conductance and the thermal conductivity of multilayer thin films*. High Temperatures - High Pressures, 2000. **32**(2): p. 135-142, (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034349470&partnerID=40>).
- [63]- Cahill, D.G., K. Goodson, and A. Majumdar, *Thermometry and Thermal Transport in Micro/Nanoscale Solid-State Devices and Structures*. J. Heat Transfer, 2002. **124**(2): p. 223-241, (<http://link.aip.org/link/?JHR/124/223/1>).
- [64]- Ezzahri, Y., et al., *Dynamical behavior of the scanning thermal microscope (SThM) thermal resistive probe studied using Si/SiGe microcoolers*. Superlattices and Microstructures, 2005. **38**(1): p. 69-75,

- (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WXB-4GDBTB1-1/2/088c3a1de23d046b59f206f7d2669f40>).
- [65]- Gomes, S., et al., *D.C. scanning thermal microscopy: Characterisation and interpretation of the measurement*. International Journal of Thermal Sciences. **40**(11): p. 949-958, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VT1-4489VVR-2/2/defcf4a6cf233bfc0834f562890de45c>).
- [66]- Majumdar, A., *Scanning thermal microscopy*. Annual Review of Materials Science, 1999. **29**: p. 505-585,
- [67]- Shi, L., et al., *Scanning thermal microscopy of carbon nanotubes using batch-fabricated probes*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(26): p. 4295-4297, (<http://link.aip.org/link/?APL/77/4295/1>).
- [68]- Lefèvre, S., S. Volz, and P.O. Chapuis, *Nanoscale heat transfer at contact between a hot tip and a substrate*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006. **49**(1-2): p. 251-258,
- [69]- Lefèvre, S. and S. Volz, *3 ω -scanning thermal microscope*. Review of Scientific Instruments, 2005. **76**(3): p. 1-6,
- [70]- Chirtoc, M. and J.F. Henry, *3 ω hot wire method for micro-heat transfer measurements: From anemometry to scanning thermal microscopy (SThM)*. European Physical Journal: Special Topics, 2008. **153**(1): p. 343-348,
- [71]- Lefèvre, S., et al., *Probe calibration of the scanning thermal microscope in the AC mode*. Superlattices and Microstructures, 2004. **35**(3-6): p. 283-288,
- [72]- Parker, W.J., et al., *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(9): p. 1679-1684, (<http://link.aip.org/link/?JAP/32/1679/1>).
- [73]- Bison, P.G., et al., *Cross-comparison of thermal diffusivity measurements by thermal methods*. Infrared Physics and Technology, 2002. **43**(127-132),
- [74]- Thomsen, C., et al., *ULTRASONIC EXPERIMENTS WITH PICOSECOND TIME RESOLUTION*. J. Phys. Colloques, 1985. **46**(C10): p. C10-765-C10-772, (<http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:198510167>).
- [75]- Ippen, E. and C. Shank, *Ultrashort light pulses : Picosecond Techniques and Applications*, ed. Springer. 1977.
- [76]- Perrin, B., et al., *Picosecond ultrasonics study of metallic multilayers*. Physica B: Condensed Matter, 1996. **219-220**: p. 681-683, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-4D03XHB-7X/2/1f875176ba9563846621c28e7eace840>).
- [77]- Norris, P.M., et al. *Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials (invited)*. in *Papers from the 12th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. 2003. Toronto, Ontario (Canada): AIP.
- [78]- Profunser, D.M., J. Vollmann, and J. Dual, *Determination of the material properties of microstructures by laser based ultrasound*. Ultrasonics, 2004. **42**(1-9): p. 641-646, (<http://www.science-direct.com/science/article/B6TW2-4BKNTTK-8/2/0ad53c839c0ba1bdac6b41b13e6d4f5e>).

- [79]- Paddock, C.A. and G.L. Eesley, *Transient thermoreflectance from thin metal films*. Journal of Applied Physics, 1986. **60**(1): p. 285-290, (<http://link.aip.org/link/?JAP/60/285/1>).
- [80]- Capinski, W.S., et al., *Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique*. Physical Review B, 1999. **59**(12): p. 8105, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v59/p8105>).
- [81]- Gundrum, B.C., D.G. Cahill, and R.S. Averback, *Thermal conductance of metal-metal interfaces*. Physical Review B, 2005. **72**(24): p. 245426, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e245426>).
- [82]- Stoner, R.J. and H.J. Maris, *Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K*. Physical Review B, 1993. **48**(22): p. 16373, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v48/p16373>).
- [83]- Thomsen, C., et al., *Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses*. Physical Review B, 1986. **34**(6): p. 4129, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v34/p4129>).
- [84]- Zhu, T.C., H.J. Maris, and J. Tauc, *Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO₂ at frequencies up to 440 GHz*. Physical Review B, 1991. **44**: p. 4281-4289,
- [85]- Grahn, H.T., H.J. Maris, and J. Tauc, *Picosecond ultrasonics*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 1989. **25**(12): p. 2562-2569, (http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=40643).
- [86]- Grauby, S., et al., *High resolution photothermal imaging of high frequency phenomena using a visible charge coupled device camera associated with a multichannel lock-in scheme*. Review of Scientific Instruments, 1999. **70**(9): p. 3603-3603, (<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=RSINAK000070000009003603000001&idtype=cvips&gifs=yes>).
- [87]- Dilhaire, S., S. Grauby, and W. Claeys, *Calibration procedure for temperature measurements by thermoreflectance under high magnification conditions*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(5): p. 822-822, (<http://link.aip.org/link/APPLAB/v84/i5/p822/s1&Agg=doi>).
- [88]- Michel, H., *Imagerie pompe-sonde femtoseconde: Application à l'étude thermique de nanomatériaux pour la microélectronique*. 2008, Université de Bordeaux 1.
- [89]- Schmidt, A.J., X. Chen, and G. Chen, *Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermoreflectance*. Rev. Sci. Instrum., 2008. **79**(11): p. 114902-9, (<http://link.aip.org/link/?RSI/79/114902/1>).
- [90]- Cahill, D.G., *Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance*. Rev. Sci. Instrum., 2004. **75**(12): p. 5119-5122, (<http://link.aip.org/link/?RSI/75/5119/1>).
- [91]- Capinski, W.S. and H.J. Maris, *Improved apparatus for picosecond pump-and-probe optical measurements*. Rev. Sci. Instrum., 1996. **67**: p. 2720-2726, (<http://dx.doi.org/10.1063/1.1147100>).

- [92]- Feldman, A., *Algorithm for solutions of the thermal diffusion equation in a stratified medium with a modulated heating source*. High Temperatures - High Pressures, 1999. **31**(3): p. 293-296, (<http://www.hthpweb.com/abstract.cgi?id=htrt171>).
- [93]- Costescu, R.M., M.A. Wall, and D.G. Cahill, *Thermal conductance of epitaxial interfaces*. Phys. Rev. B, 2003. **67**: p. 054302, (<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.054302>).
- [94]- Schmidt, A., et al., *An optical pump-probe technique for measuring the thermal conductivity of liquids*. Rev. Sci. Instrum., 2008. **79**(6), (<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-46449096426&partnerID=40>).
- [95]- Garnier, H. and L. Wang, *Identification of continuous-time models from sampled data*. Engineering. 2008.
- [96]- Beck, J.V. and K.J. Arnold, *Parameters estimation in engineering and science*. 1976: John Wiley & Sonos.
- [97]- Bonnans, J.F., J.C. Gilbert, and Springer, *Numerical Optimization, Theoretical and Pratical Aspects*. 2006.
- [98]- Nocedal, J., S.J. Wright, and Springer, *Numerical Opimization*. 2006.
- [99]- *Matlab Optimization Toolbox Guide*. 2008.
- [100]- Cahill, D., *Thermal Conductivity Measurement from 30-K to 750-K: The 3-Omega Method*. Rev. Sci. Instrum, 1990. **61**: p. 802–808,
- [101]- Serrano, J.R. and D.G. Cahill, *Micron-scale buckling of SiO₂ on Si*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(12): p. 7606-7610, (<http://link.aip.org/link/?JAP/92/7606/1>).
- [102]- Cahill, D., A. Bullen, and S.-M. Lee, *Interface thermal conductance and the thermal conductivity of multilayer thin films*. High Temperatures-High Pressures, 2000. **32**: p. 135-142,
- [103]- Cahill, D.G. and F. Watanabe, *Thermal conductivity of isotopically pure and Ge-doped Si epitaxial layers from 300 to 550 K*. Phys. Rev. B, 2004. **70**(23): p. 235322, (<http://link.aps.org/abstract/PRB/v70/e235322>).
- [104]- Setrajcic, J.P., S.K. Jacimovski, and D.L. Mirjanic, *Phonon Participation in Superlattice heat capacity*. Proceedings. 23rd International Conference, 2002. **1**: p. 12-15,
- [105]- Chakraborty, S., et al., *Thermal conductivity in strain symmetrized Si/Ge superlattices on Si(111)*. Appl. Phys. Lett., 2003. **83**(20): p. 4184-4186, (<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0347410955&partnerID=40>).
- [106]- Abramson, A.R., *Thermal energy transport in Micro/Nanostructures*. 2002, University of California, Berkeley.
- [107]- Mo, Y.W., et al., *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)*. Physical Review Letters, 1990. **65**(8): p. 1020, (<http://link.aps.org/abstract/PRL/v65/p1020>).

- [108]- Denker, U., M. Stoffel, and O.G. Schmidt, *Quantitative evaluation of stress-field attenuation in stacks of self-assembled Ge islands*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(7): p. 1432-1434, (<http://link.aip.org/link/?APL/83/1432/1>).
- [109]- Rastelli, A., M. Kummer, and H. von Känel, *Reversible Shape Evolution of Ge Islands on Si(001)*. Physical Review Letters, 2001. **87**(25): p. 256101, (<http://link.aps.org/abstract/PRL/v87/e256101>).
- [110]- Dekorsy, T., et al., *Coherent wavepackets and phonons in superlattices*. Nonlinear Optics '98. Materials, Fundamentals and Applications Topical Meeting (Cat. No.98CH36244), 1998: p. 458-460,
- [111]- A.Bartels, T.Dekorsy, and H.Kurz, *Coherent control of acoustic phonons in semiconductor superlattices*. Appl. Phys. Lett., 1998. **72**(22),
- [112]- Mizoguchi, K., M. Hase, and S. Nakashima, *Observation of coherent folded acoustic phonons propagating in a GaAs/AlAs superlattice by two-color pump-probe spectroscopy*. Physical Review B, 1999. **60**(11): p. 8262-8266, (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.8262>).
- [113]- Bartels, A., T. Dekorsy, and H. Kurz, *Coherent Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons in Semiconductor Superlattices: Excitation and Detection*. Physical Review Letters, 1999. **82**(5): p. 1044-1047, (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.1044>).
- [114]- Trigo, M., *Ultrafast dynamics of folded acoustic phonons from semiconductor superlattices*. 2008.
- [115]- Pu, N.-W., *Ultrafast excitation and detection of acoustic phonon modes in superlattices*. Physical Review B, 2005. **72**(11): p. 1-11, (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.115428>).
- [116]- Pu, N.-W., *Study of Surface and Bulk Acoustic Phonon Excitations in Superlattices using Picosecond Ultrasonics*. Physical Review Letters, 2003. **91**(7): p. 5-8, (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.076101>).
- [117]- Rossignol, C., *Etude théorique et numérique d'expériences d'acoustique picoseconde*. 2000.
- [118]- Rampnoux, J.M., *développement de bancs d'acoustique picoseconde pour la caractérisation sans contact par impulsions laser ultracourtes*. 2003.
- [119]- Cote, R., *Oscillations Brillouin en acoustique picoseconde colorée*, in *Sciences-New York*. 2006.
- [120]- C.Rossignol, *Etude théorique et numérique d'expériences d'acoustique picoseconde*, in *Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes*. 2000, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
- [121]- Bonello, B., et al., *Application of the picosecond ultrasonic technique to the study of elastic and time-resolved thermal properties of materials*. Ultrasonics, 1997. **35**(3): p. 223-231, (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031141487&partnerID=40>).

