

Etat de l'art et perspectives en nanométrie thermique

State of the art and perspectives in thermal nanometrology

Séverine Gomès* et P-Olivier Chapuis** - Centre de Thermique de Lyon (CETHIL) - CNRS, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, UCBL - Bâtiment Sadi-Carnot - 9 Rue de la Physique – Domaine Scientifique de la DOUA - 69621 Villeurbanne Cedex - France

*Tél : +33 4 72 43 64 28 - Fax : 04 72 43 88 11, E-Mail : severine.gomes@insa-lyon.fr

**Tél : +33 4 72 43 63 85 - Fax : 04 72 43 88 11, E-Mail : olivier.chapuis@insa-lyon.fr

RESUME 8-10 LIGNES

Cet article décrit succinctement quelques techniques utilisées pour la caractérisation thermique à l'échelle submicrométrique, par contact (méthodes électriques) ou hors contact (méthodes optiques). Sans être totalement exhaustif, il vise à recenser les développements scientifiques et techniques passés et actuels dans le domaine de la thermique des petites échelles. Une attention particulière est portée à la microscopie thermique à sonde locale, qui pourrait répondre à certaines des problématiques industrielles ou fondamentales que pose la gestion des transferts de chaleur dans les systèmes de dimensions caractéristiques micro et /ou nanométriques.

SUMMARY

This article describes few techniques that allow thermal characterization at submicronic scale, with probes in contact (electrical methods) or out of contact (optical methods). Without being fully exhaustive, it aims at reviewing past and recent technological and scientific developments in the field of heat transfer at small scale. Particular focus is made on scanning thermal microscopy, which may soon answer some of the fundamental and industrial issues raised by heat transfer management in systems of micro and/or nanoscale characteristic dimensions.

MOTS-CLES : micro et nanothermique, méthodes photothermiques, méthodes électriques, microscopie thermique à sonde locale, mesure de température, conductivité thermique, température de changement de phase

KEYWORDS: micro and nanoscale heat transfer, optical methods, electrical methods, scanning thermal microscopy, temperature measurement, thermal conductivity, phase change temperature

I-Introduction :

La compréhension des phénomènes de transfert de la chaleur et l'amélioration de la production dans un certain nombre de processus industriels nécessitent le développement de métrologies thermiques de plus en plus sophistiquées en termes de *précision de mesure* et de *résolution spatiale*. La gestion des phénomènes thermiques en électronique en est un parfait exemple. C'est en effet un aspect crucial pour la conception des circuits intégrés du fait des densités d'intégration atteintes aujourd'hui. Tout, depuis l'échelle de la carte électronique imprimée (quelques centimètres) jusqu'à celle du transistor élémentaire (quelques nanomètres), doit être pensé de manière à limiter la puissance consommée et faciliter la dissipation de la chaleur. Les micro- et nano-systèmes tels que les MEMS/NEMS ou les nouveaux dispositifs de récupération ou de conversion d'énergie (thermoélectriques par exemple), actuellement développés à partir des technologies issues de la microélectronique (technologies de couches minces, micro et nanostructuration...), soulèvent par ailleurs des problématiques analogues et nécessitent une connaissance précise des *températures locales* et des *propriétés thermiques* des matériaux qui les composent ou sont envisagés pour leur optimisation. Au-delà de ce constat, l'étude des effets de la nanostructuration, moyen aujourd'hui de plus en plus utilisé pour conférer aux matériaux des propriétés physiques révolutionnaires, requiert également le développement de nouvelles métrologies spécifiques aux échelles nanométriques. Seules la compréhension et la maîtrise de ces effets permettront de modéliser les transferts thermiques dans les systèmes de nouvelle génération et de prédire leurs comportements thermiques. Ces besoins sont essentiels pour le dimensionnement, l'amélioration en terme de qualité et de sécurité des systèmes. De nombreux secteurs de l'industrie sont concernés.

La description des transferts thermiques à l'échelle nanométrique requiert souvent des outils de modélisation à l'échelle submicronique et même atomique (1). Certaines hypothèses sur

lesquelles ces méthodes sont basées nécessitent une validation expérimentale. La vérification de ces prédictions par l'utilisation de métrologies adaptées est indispensable.

Différentes métrologies thermiques à haute résolution spatiale et/ou temporelle sont en cours de développement. Les plus confirmées s'appuient sur les techniques de *photothermie* (2). Alors que la résolution spatiale latérale de ces méthodes optiques (de champ lointain) reste limitée par la diffraction, la *microscopie à sonde locale* (d'acronyme anglais SPM pour Scanning Probe Microscopy), dont le principe repose sur le contrôle de l'interaction entre une nanopointe-sonde et une surface, est tout à fait prometteuse.

II- Une nouvelle physique du transfert d'énergie

II-1. Conduction thermique dans les solides

Les transferts thermiques par conduction sont généralement décrits à l'aide de la loi de diffusion de Fourier $\vec{\varphi} = -\lambda_0 \frac{dT}{dr}$, qui stipule que le flux thermique (quantité d'énergie transférée par unité de temps et de surface) $\|\vec{\varphi}\|$ en un point est proportionnel au gradient de température $\frac{dT}{dr}$ (écart de température divisé par la distance entre les sources) et à une grandeur appelée « conductivité thermique » λ_0 . Cette loi n'est valide que lorsque les porteurs de d'énergie subissent de multiples collisions, notamment entre eux, générant ainsi un état d'équilibre thermique en tout point à tout instant. Ceci permet en particulier un transfert de chaleur de proche en proche. Si la distance D entre la source chaude et la source froide diminue ($D \rightarrow 0$), la loi de Fourier devient problématique car elle diverge (cas 1D : $\varphi = -\lambda_0 \frac{\Delta T}{D} \rightarrow \infty$). Il n'est pas possible de transférer une quantité d'énergie infinie. Il existe donc un autre régime de transport de l'énergie, appelé régime balistique, valide pour les courtes échelles d'espace. Comme illustré sur la Figure 1, ce régime peut être analysé à l'aide d'un gaz raréfié, constitué de tellement peu de molécules que

celles-ci ne se rencontrent jamais. Après avoir été chauffée au contact d'une paroi chaude, une molécule va traverser le milieu et frapper ensuite une paroi froide, cédant ainsi directement l'énergie à cette paroi. Le transfert ne s'effectue plus de proche en proche, mais à travers des vols balistiques de molécules. Cet exemple nous montre qu'il faut comparer la taille du milieu considéré, ou l'espace entre des frontières dans le milieu, D , avec la distance parcourue par un porteur d'énergie entre deux collisions, appelé libre parcours moyen Λ . Le rapport Λ/D est appelé nombre de Knudsen Kn et permet de déterminer de régime de transport d'énergie. Dans les solides cristallins non-métalliques, les porteurs d'énergie sont les phonons (ondes acoustiques de fréquences très élevées) et les libres parcours moyens moyennés varient de quelques angströms (cas des amorphes) à plusieurs centaines de nanomètres (cas du silicium ou des plans de graphite). Dans les métaux, ce sont les électrons, pour lesquels $\Lambda \sim 25$ nm. Dans un cas monodimensionnel extrêmement simplifié, les régimes diffusif et balistique peuvent être réconciliés en écrivant

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_0}{1+C.Kn} \quad (I)$$

où C est une constante, car cette expression mène à un flux borné lorsque $D \rightarrow 0$. λ_{eff} est ici une conductivité thermique effective, d'intérêt physique parfois discutable mais d'une certaine efficacité pratique. En effet, les mesures thermiques font généralement appel à un modèle physique qui permet de déduire les propriétés thermiques, qu'on ne peut mesurer souvent qu'indirectement. Si l'on ne connaît pas le régime de transport dans le milieu, on pourra dans un premier temps mesurer une grandeur effective en s'appuyant sur cette équation. Remarquons que λ_{eff} diminue lorsque la taille du milieu diminue.

Un autre effet de taille doit également être pris en compte. En considérant un matériau de dimension D intercalé entre deux substrats 1 et 2 (géométrie « sandwich », typique de l'utilisation

des « matériaux d'interface thermique »), on montre aisément que la résistance thermique associée au matériau ($D/\lambda_0 S$ en 1D) :

$$R_{th,tot} = R_{th,C1} + \frac{D}{\lambda_0 S} + R_{th,C2} \quad (\text{II})$$

peut devenir négligeable devant les résistances thermiques de contact lorsque D diminue. L'origine de la résistance thermique de contact peut être purement géométrique (mauvais contact entre matériaux, ce qui est assez bien connu) ou physique : le facteur de transmission des phonons à l'interface dépend notamment des propriétés acoustiques hautes fréquences (THz) des matériaux (3). Nous n'avons ici pas analysé la propagation des phonons en tant qu'ondes, ce qui se révèle nécessaire si, à température ambiante, des tailles inférieures à 10 nm sont considérées.

II-2. Rayonnement thermique

Les porteurs de chaleur du rayonnement thermique sont les photons. Ceux-ci possèdent une longueur d'onde proche de 10 μm à température ambiante (la loi de Wien donne la longueur d'onde dominante du spectre thermique pour une température donnée : $\lambda_d T = 3000 \mu\text{m.K}$). Lorsque deux corps sont plus proches que cette longueur, le transfert thermique ne se fait plus comme en champ lointain, mais par un « effet tunnel » de photons entre les deux corps. Ce régime est appelé *champ proche*, et met en jeu des couplages d'ondes électromagnétiques directs entre les corps, contrairement au cas du rayonnement classique où chaque corps émet un rayonnement indépendamment de l'autre (4). Un intérêt de ces couplages est que le spectre du rayonnement échangé peut être modifié. Il est important de remarquer que, de même, si l'objet qui rayonne a une taille plus petite que λ_d , le flux thermique émis ou absorbé ne pourra pas non plus être calculé à l'aide de la théorie macroscopique du rayonnement thermique des corps opaques : c'est le régime *sub-longueur d'onde* (4).

II-3. Outils de simulation numérique

Les développements précédents montrent que l'utilisation des outils numériques basés sur la loi de Fourier (équation de la chaleur résolue par éléments finis ou différences finies) (5) ou l'équation des transferts radiatifs (lancers de rayon, approximations P_N , simulations Monte-Carlo), utilisés lorsque les distances mises en jeu sont grandes devant les tailles caractéristiques des porteurs d'énergie (libres parcours moyens, longueurs d'onde), n'est souvent pas possible à l'échelle micronique ou submicronique. D'autres outils mésoscopiques sont alors requis, basés sur l'équation de transport de Boltzmann, qui inclue les effets balistiques, ou les équations de Maxwell stochastiques (cas des photons), qui prennent en compte les effets ondulatoires. La simulation à l'échelle atomique est souvent nécessaire lorsque l'on s'intéresse au contact intime entre matériaux : des outils de la physique statistique et des approches de simulation directe, telles que les techniques de dynamique moléculaire et la simulation *ab initio*, doivent être mobilisés. Les modèles sont souvent basés sur certaines hypothèses qui nécessitent alors une validation expérimentale.

III- Revue des techniques de mesure thermique pour l'échelle submicronique

Les méthodes employées pour mesurer les propriétés thermophysiques à l'échelle micronique ou submicronique mettent en jeu une excitation thermique de l'échantillon (imposition d'un flux thermique ou d'une température) et une mesure de la réponse de l'échantillon à cette excitation, souvent la température de surface de l'échantillon. Une modélisation physique directe ou inverse du transfert de chaleur dans le système fournit des informations sur les propriétés thermiques de l'échantillon. Les techniques de mesure qui fonctionnent préférentiellement en régime modulé/pulsé pour un meilleur rapport signal sur bruit sont basées sur la détection de signaux

optiques (hors contact) ou électriques (en contact), essentiellement pour mesurer des niveaux de température ou la conductivité et la diffusivité thermiques.

III-1. Méthodes optiques

Pour une bonne résolution spatiale, les techniques optiques requièrent l'utilisation de microscopes optiques. La résolution latérale (au sens de Rayleigh) de ces techniques est de l'ordre de la longueur d'onde utilisée (~500 nm dans le visible), mais elles peuvent être utilisées pour la caractérisation d'échantillons qui possèdent des dimensions nanométriques, en profondeur (les films minces par exemple) ou en raison d'inclusions (tels que les matériaux nanostructurés). La réalisation de cartographies de surface est possible si l'on « scanne » l'échantillon.

L'une des techniques optiques les plus éprouvées est la *thermoréflectance* (2), qui permet des mesures locales de température avec une incertitude généralement inférieure au kelvin (voir Figure 2). Le principe de la mesure est le suivant : un faisceau lumineux illumine la surface de l'échantillon ou du système à caractériser. Celle-ci réfléchit partiellement le faisceau, dont l'intensité et/ou la phase sont collectées. La réflexion du faisceau peut être interprétée à l'aide des coefficients de réflexion optique de Fresnel, dont l'ingrédient essentiel est l'indice optique n du matériau éclairé. Cet indice dépend de la température T du matériau : il est donc possible de déduire celle-ci. Au premier ordre, on pourra écrire que :

$$n_{\lambda}(T) = n_{\lambda}(T_0) + dn_{\lambda}/dT (T - T_0) \quad (\text{III})$$

La dépendance spectrale de l'indice optique n_{λ} guide l'opérateur quant au choix de la longueur d'onde à utiliser pour optimiser la sensibilité de la technique à la température. Elle explique par ailleurs la possibilité d'analyser la température de dispositifs enfouis lorsque les matériaux de surface sont transparents à la longueur d'onde λ utilisée. Notons qu'il s'avère nécessaire de

déposer une fine couche absorbante à la surface de l'échantillon si celui-ci est totalement transparent.

L'avantage de la thermoréfectance est qu'il est aujourd'hui possible de réaliser des mesures ultrarapides en mettant à profit les cadences élevées des lasers picosecondes. En configuration *pompe-sonde* (thermoréfectance dans le domaine temporel, d'acronyme anglais TDTR), une impulsion laser peut être utilisée pour chauffer très localement l'échantillon de manière optique. Une deuxième impulsion, d'intensité plus faible afin de ne pas produire d'échauffement supplémentaire, est décalée temporellement et vient sonder la surface de l'échantillon ; en réalisant l'expérience un grand nombre de fois avec des décalages qui varient, on peut reconstruire la courbe d'évolution de la température de surface en fonction du temps $T(t)$ (voir Figure 2). Comme la température dépend des propriétés de diffusion thermique de l'échantillon, il est alors possible de déterminer celles-ci sous réserve de connaître sa géométrie.

Une autre technique éprouvée est la *thermométrie Raman* (6). Cette technique utilise la spectroscopie Raman qui est basée sur la diffusion inélastique de la lumière, c'est-à-dire l'interaction entre les photons et des quasi-particules telles que les phonons présentes dans la matière. La fréquence d'un phonon optique dépend de la température. Les pics du spectre Raman associés aux fréquences des phonons optiques se décalent donc lorsque la température varie. L'exploitation de ce décalage spectral permet la mesure de la température locale. Le signal détecté est souvent très faible et un temps d'exposition pouvant parfois durer plusieurs minutes peut être requis pour chaque point de mesure. Comme pour la thermoréfectance, on peut utiliser le spot lumineux pour chauffer l'échantillon simultanément à la mesure de température afin de déduire de cette mesure la conductivité thermique du matériau si la géométrie de l'échantillon est connue.

Les deux techniques mentionnées précédemment sont limitées en résolution spatiale par la diffraction et ne donnent accès qu'à des grandeurs macroscopiques effectives. Afin d'améliorer la résolution spatiale des mesures optiques, il peut aussi s'avérer intéressant d'effectuer une analyse par *microscopie optique en champ proche* (d'acronyme anglais SNOM). Cette technique permet notamment de mesurer les spectres de vibration des phonons optiques dans l'infrarouge, région dans laquelle les phonons optiques rayonnent à température ambiante, avec une résolution bien inférieure à la longueur d'onde. Ce champ est en plein développement ces dernières années, mais la technique n'a pas été spécifiquement développée pour la métrologie thermique. Il semble possible de détecter ces modes de vibration directement par chauffage sans illumination spécifique (7).

III-2. Méthodes électriques

Les mesures thermiques peuvent aussi être effectuées de manière électrique, en se basant sur deux phénomènes :

- La dépendance de la résistivité électrique à la température. Au premier ordre, $\rho_e(T) = \rho(T_0) (1 + \alpha_{\rho_e} (T - T_0))$ avec α_{ρ_e} le coefficient en température de la résistivité électrique ρ_e à une température de référence T_0 ,
- L'effet Seebeck, un effet thermoélectrique.

Le premier effet est mis à profit dans les techniques nécessitant le dépôt d'une sonde métallique en surface de l'échantillon. La forme de la sonde peut être de type « serpent » ou linéaire. Le fil métallique linéaire est le plus célèbre, utilisé notamment pour les mesures dites « 3ω » (8). La mesure électrique est généralement de type « 4 points » ; comme représenté sur la Figure 3, la ligne métallique déposée est alimentée en courant par des connexions à ses extrémités alors que

la mesure de tension est effectuée à l'aide de deux connexions en son centre, séparée d'une distance L . La ligne est alimentée par un courant sinusoïdal $I = I_0 \cos(\omega t)$. Il y a échauffement local par effet Joule $\rho_e I^2 = \rho_e \frac{I_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t))$ du métal déposé, ce qui génère dans l'échantillon un flux thermique à la fréquence 2ω ainsi qu'une élévation de température $\Delta T_{2\omega} = \theta_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi_{2\omega})$ de la ligne. Cette température peut être mesurée à l'aide de la différence de potentiel (tension) $U=RI$ entre les connexions centrales du fil si la section S de ce dernier est faible (quelques μm^2 au plus), la résistance électrique $R = \rho_e L/S$ étant alors élevée. La troisième harmonique de tension vaut en effet $V_{3\omega} = \frac{\alpha \rho_e R_0 I_0}{2} \theta_{2\omega} \cos(3\omega t + \varphi_{2\omega})$, et peut être mesurée à l'aide d'une détection synchrone. On a noté ici $R_0 = \rho_e(T_0)L/S$. Tout l'intérêt de cette configuration expérimentale réside dans le lien entre $\theta_{2\omega}$ et les propriétés thermiques de l'échantillon : si celui-ci est conducteur thermiquement, le flux généré dans la ligne sera dissipé et la température augmentera faiblement. Au contraire, si l'échantillon est isolant, l'énergie restera dans la ligne et $\theta_{2\omega}$ sera élevée. Des modèles physiques permettent de relier $\Delta T_{2\omega}$ et la conductivité thermique de l'échantillon pour certaines géométries (échantillon massif, empilement de couches, nanofils, membranes suspendues, etc.).

Le second effet met à profit la génération d'une tension électrique ΔV lorsqu'il y a une différence de température ΔT entre deux points d'un même matériau : $\Delta V = S \cdot \Delta T$, où S est appelé pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck du matériau. Un thermocouple (9) est constitué de deux jonctions d'un même couple de matériaux à deux températures différentes, dont l'une est la température à mesurer. Il est notamment envisageable de concevoir des micro ou nanojonctions en surface des échantillons, mais, comme pour toute mesure électrique, les dispositifs doivent ensuite être câblés pour être reliés à l'électronique de mesure. La mise à profit de la dépendance à

la température du courant de diode (10) ou de l'effet tunnel pour les électrons (11) est aussi possible mais requiert des moyens de fabrication souvent sophistiqués.

Il faut noter que le caractère local de ces techniques de mesure par contact permanent est très limité. De plus, toutes ces méthodes sont invasives, puisqu'elles nécessitent des dépôts en surface des échantillons. Une solution qui permet d'éviter cette étape fastidieuse et de localiser davantage la mesure à l'échelle submicronique est l'utilisation de la microscopie à sonde locale instrumentée d'un capteur thermique. Le micro ou nanocapteur peut alors être mis en contact avec l'échantillon à caractériser sans nécessité de dépôt et être déplacé pour réaliser de l'imagerie thermique. C'est l'objet de la section suivante.

IV-La microscopie thermique à sonde locale

Le développement de la microscopie à sonde locale (SPM) a modifié le domaine de la recherche expérimentale en permettant l'observation de phénomènes physiques avec de très bonnes résolutions spatiales. En fonction du type de nanopointe utilisé, différentes propriétés physiques (conductivité électrique, capacité, résistivité, courant de fuite de type tunnel, constante élastique, coefficient de frottement, etc.) peuvent être étudiées en complément de la topographie, avec des résolutions latérales allant de quelques microns à quelques nanomètres. Pour les études thermiques, la technique, appelée microscopie thermique à sonde locale (d'acronyme anglais SThM, pour *Scanning Thermal Microscopy*) s'est développée dès 1986 (12) grâce aux travaux de Williams et Wickramasinghe d'IBM, immédiatement après l'invention du premier microscope en champ proche, le microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope).

IV-1. Principe général et sondes thermiques

Les pointes de SThM sont quasiment toutes aujourd'hui utilisées dans des montages de microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscope) (Figure 4.a). Leur concept repose sur l'adaptation d'un élément thermosensible (capteur thermique) à l'extrémité ou proche extrémité d'une pointe AFM, portée en bout d'un levier flexible. Une unité d'acquisition de la réponse « thermique » du capteur complète le montage AFM. Comme illustré sur la Figure 4.b, un balayage de la surface de l'échantillon avec le capteur permet l'acquisition simultanée d'une image de la topographie de l'échantillon et d'une image « thermique » dont le contraste reflète la variation de la quantité de chaleur localement échangée entre la pointe et l'échantillon. Le capteur thermique peut être utilisé dans deux modes : (1) le mode passif, dans lequel il a le rôle d'un thermomètre, (2) le mode actif, dans lequel il a, en plus du rôle de thermomètre, celui de source excitatrice locale de l'échantillon. En fonction du mode d'utilisation du capteur, le contraste de l'image thermique permet soit l'analyse du champ de température en surface d'échantillons (en mode passif), soit la caractérisation de propriétés thermiques locales de matériaux telles que leur conductivité thermique (Figure 4.b) ou leur température de transition de phase (en mode actif). Différents types de pointes de SThM ont été développés (14). La Figure 5 en présente deux exemples. L'essor des technologies de nanofabrication (lithographie électronique, FIB, ...) a notamment permis la fabrication de pointes AFM équipées de jonctions thermocouples de quelques centaines de nanomètres de dimension et dotée de temps de réponse de 100 à 200 μ s (voir Figure 5.a). Comme il peut être observé sur la Figure 6, ce type de pointe thermique (15) permet la détection d'échauffements localisés en surface de composants électroniques actifs avec une résolution spatiale latérale de quelques dizaines de nanomètres.

Les pointes résistives, basées sur la dépendance en température de la résistance électrique $R(T)$ (voir plus haut), sont parmi les plus répandues. Elles ont une sensibilité thermique de l'ordre de 0,1 K (17). La Figure 5.b présente la pointe « Wollaston », qui a été la plus utilisée depuis 1994. D'autres effets peuvent être mis à profit, comme par exemple l'effet bilame qui est basé sur une différence de contraction de deux matériaux lorsque leur température varie (17). Un levier bilame est donc défléchi en fonction de sa température, ceci permettant de détecter des variations de température dans la pointe inférieures à 10^{-3} K. Il est aussi possible de positionner une particule fluorescente (la fluorescence dépend de la température) à l'extrémité de la pointe AFM pour mesurer la température d'extrémité de pointe (18) (Figure 7) ou de concevoir une diode Schottky miniaturisée (19), dont le courant dépend de la température. Une autre alternative est de coupler la thermique de l'échantillon avec sa mécanique : il est aussi possible de détecter les échauffements d'échantillons actifs grâce à leur dilatation, aisément mesurable en microscopie à force atomique classique (20). La mesure de variations de température de la sonde de l'ordre de 1 K semble être garantie dans un certain nombre de ces techniques.

L'imagerie thermique avec une résolution spatiale nanométrique est désormais possible. Le contraste des images thermiques reste cependant essentiellement qualitatif du fait d'artefacts inhérents aux techniques de microscopie à sonde locale encore mal compris et d'approches de la mesure insuffisantes. Le problème de la corrélation des signaux thermiques avec le signal topographique est délicat.

IV-2. Principales approches en mesure SThM

Les approches de la mesure SThM reposent pour l'heure essentiellement sur une transposition aux micro et nanoéchelles des grandeurs et des approches utilisées à l'échelle macroscopique pour caractériser la thermique par contact. La quantité de chaleur échangée entre la sonde et

l'échantillon $Q_{s-\acute{e}}$ est exprimée à partir du bilan énergétique du système constitué du capteur en contact avec l'échantillon et en interaction avec son environnement. $Q_{s-\acute{e}}$ est alors une fonction des propriétés thermiques effectives de l'échantillon et de la pointe, et des températures de la pointe et de son environnement (voir Figure 8).

Pointes utilisées en mode passif : mesure de température locale

En régime stationnaire (ou pour des durées inférieures à celle de la mesure), un flux thermique est échangé entre l'échantillon chaud et la pointe initialement froide. De manière très schématique (Figure 8.a) et simplifiée, l'expression de $Q_{s-\acute{e}}$ peut être écrite sous la forme suivante :

$$Q_{s-\acute{e}} = Q_{\acute{e} \rightarrow s} = \frac{T_{\acute{e}} - T_{\acute{e},c}}{R_{th,\acute{e}}} = \frac{T_{\acute{e},c} - T_{s,c}}{R_{th,C}} = \frac{(T_{s,c} - T_s)}{R_{th,s}} + \frac{(T_{s,c} - T_a)}{R_{th,e}} \quad (IV)$$

où $T_{\acute{e}}$ est la température de l'échantillon à déterminer et T_s est la température de la sonde qui est mesurée. La mise en contact de l'échantillon chaud avec la pointe froide a pour conséquence une diminution de température dans l'échantillon sous le contact pointe-échantillon, dont la température est notée $T_{\acute{e},c}$, et une élévation de température à l'extrémité de la sonde $T_{s,c}$. $R_{th,\acute{e}}$, $R_{th,C}$ et $R_{th,s}$ sont les résistances thermiques respectives associées au transfert de chaleur dans l'échantillon à la constriction près du contact, au transfert de chaleur au contact thermique entre la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe, et au transfert de chaleur entre l'extrémité de la pointe et l'élément thermosensible de température T_s . Trois autres résistances thermiques peuvent être nécessaires. L'une décrit les pertes thermiques vers l'environnement entre l'extrémité de la pointe et l'élément sensible : $R_{th,e}$. Les deux autres décrivent respectivement les pertes thermiques de la pointe, après l'élément thermosensible, vers son environnement via l'air ou par rayonnement $R_{th,pe}$ et les pertes par conduction dans le support de la sonde $R_{th,ps}$, et sont regroupées le cas échéant dans une résistance de pertes $R_{th,p}$.

Une mesure localisée de température n'est permise qu'après étalonnage de la chaîne de mesure. Dans l'hypothèse d'un élément thermosensible en extrémité de pointe ($T_{s,C} = T_s$ et $R_{th,e}=0$), l'étalonnage consiste à déterminer la valeur de la correction

$$\delta T_{s,C} = T_e - T_{s,C} = (T_{s,C} - T_a)(R_{th,C} + R_{th,e}) / R_{th,p} \quad (V)$$

à appliquer à la mesure nominale de l'instrument $T_{s,C}$. Dans cette expression, T_a est la température ambiante, connue. En pratique, les erreurs $\delta T_{s,C}$ liées aux différentes résistances thermiques mises en jeu sont très variables d'un capteur à l'autre et dépendent de nombreux paramètres. Tout comme Q_{s-e} , elles sont conditionnées par:

- l'environnement de la mesure : gaz (pression, température, degré d'humidité relatif du gaz),
- le contact mécanique pointe/échantillon : propriétés mécaniques et thermomécaniques de la pointe et de la surface, force d'appui, rugosité des surfaces,
- les propriétés physiques (microstructure(T)) et la température de la pointe et/ou surface de l'échantillon.

Les étalonnages mis en œuvre pour leur détermination utilisent des échantillons de laboratoire et sont basés sur des comparaisons des mesures SThM avec d'autres mesures (par exemple optiques) ou des résultats de simulations du comportement thermique des échantillons. Les méthodes optiques ont des résolutions spatiales limitées à quelques centaines de nanomètres et les simulations aux échelles micro et nanométriques sont souvent dépendantes de simplifications ou de paramétrages cruciaux. Ces comparaisons ne sont plus strictement applicables pour des mesures de température SThM avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres, donc des précautions sont nécessaires et limitent la mesure de température à cette échelle ultralocale. Une solution régulièrement évoquée serait d'exploiter la méthode dite « du flux

nul », dans laquelle la pointe est chauffée jusqu'à ce que le flux entre la pointe et la surface de l'échantillon s'annule (21).

Pointes utilisées en mode actif : conductivité thermique locale et température de transition de phase

En mode actif, la sonde est chauffée et joue le rôle de source excitatrice de l'échantillon. Comme précédemment, la mesure des propriétés thermiques est conditionnée par la possibilité d'exprimer la quantité de chaleur transférée à l'échantillon $Q_{s,e} = Q_{s \rightarrow e}$ en fonction de la puissance thermique délivrée dans la pointe P et de paramètres connus ou identifiables expérimentalement (Figure 8.b). Les modèles prédictifs de la mesure considèrent généralement une conductance thermique et une zone de contact effective pour décrire l'interaction thermique pointe-échantillon. Les valeurs de ces paramètres sont déterminées par étalonnage avec des échantillons de conductivité thermique connue. Cette approche a été mise en œuvre avec succès pour la micropointe résistive Wollaston (Figure 5.b), la plus utilisée en mode actif (14, 22). Cette micropointe a notamment permis non seulement de caractériser la conductivité thermique de divers matériaux, mais également d'étudier les transferts thermiques aux micro et nano échelles entre deux objets en contact ou en proche extrémité (23). Pour exemple, la Figure 9 présente des résultats de mesures obtenus dans le cadre de l'étude de l'évolution de la conductivité thermique de films minces de silicium mésoporeux sur substrat de silicium en fonction de leur porosité et de leur épaisseur (24). Ces illustrations montrent que la technique, permettant de mesurer des conductivités thermiques pouvant atteindre quelques $W.m^{-1}.K^{-1}$, peut tout à fait être envisagée dans la phase d'optimisation de nouveaux matériaux isolants thermiques tels que ceux actuellement développés pour des applications thermoélectriques par exemple.

Outres leurs capacités pour l'analyse locale de la conductivité thermique, les pointes actives sont également utilisées pour réaliser des mesures calorimétriques ultralocales sur des matériaux polymères (25). Comme le montre la Figure 10, il s'agit d'observer la déflexion du levier supportant la pointe AFM tandis que cette dernière, en contact avec l'échantillon, est soumise à une rampe de température. L'expansion thermomécaniques du matériau polymère lors de son échauffement se traduit alors par une variation de l'interaction entre la pointe et l'échantillon et donc par une variation de la déflexion du levier. Il devient alors également possible d'analyser les changements d'état de polymères et de mesurer les températures de transition vitreuse et de fusion de volumes de matière avec des résolutions submicroniques. Cette possibilité est très attrayante pour l'analyse des différentes phases ou des différents constituants des films minces de polymères ou des polymères nanocomposites tels que ceux actuellement développés dans de nombreux secteurs industriels tels que l'industrie pharmaceutique et l'automobile par exemple.

IV-3. Perspectives en microscopie thermique à sonde locale

De nouvelles sondes, réalisées à partir de procédés utilisant la technologie silicium, apparaissent aujourd'hui sur le marché. Parmi celles-ci, les sondes résistives nanométriques ont un certain succès. Une technique de microscopie thermique à sonde locale basée sur la détection du rayonnement thermique en champ proche a également été proposée (26). Ces sondes nanométriques visent de nombreuses applications, incluant la nanolithographie, le stockage de données et l'actionnement thermomécanique. Pour la caractérisation des propriétés thermiques, les mesures réalisées sous vide permettent des analyses toujours plus locales aux échelles nanométriques : il n'y a plus de transfert de chaleur par l'air entre la sonde et l'échantillon. Cependant la description de ces pointes reste à faire car de nombreux paramètres sont mal maîtrisés.

Quelle que soit la grandeur thermique visée par la mesure, une des difficultés principales de la microscopie thermique est sa calibration. En raison de la taille des pointes, la reproductibilité des mesures n'est pas toujours garantie. Chaque nouvelle pointe requiert une calibration précise, or cette étape peut s'avérer fastidieuse. Une meilleure compréhension des transferts thermiques dans la pointe et au contact entre la pointe et l'échantillon semble une voie prometteuse si l'on souhaite pouvoir calibrer les pointes plus simplement. Ces transferts sont complexes, car, comme représenté sur la Figure 11, l'échange thermique entre la pointe et l'échantillon n'a pas lieu uniquement au contact mécanique à l'extrémité de la pointe, mais également par le ménisque d'eau adsorbé à cause de l'humidité ambiante (couche d'eau d'au plus quelques nanomètres sur les surfaces hydrophiles), par l'air ambiant autour de la pointe et même par rayonnement thermique (27). Les transferts par l'air ou par rayonnement ne sont pas toujours locaux et peuvent dégrader la résolution spatiale. Les outils de modélisation sophistiqués déjà mentionnés devraient permettre d'améliorer notre connaissance de ces transferts au cours des années qui viennent. La conception d'échantillons et la mise en place de protocoles spécifiques sont également nécessaires. Dans le but d'élucider les principales questions inhérentes à la mesure avec ces nouvelles pointes, le projet européen QUANTIHEAT coordonné par le Centre de Thermique de Lyon (CETHIL) implique notamment des équipes académiques et industrielles britanniques (universités de Glasgow et Lancaster), suisse (IBM Research à Zurich) et françaises (regroupées au sein du Groupement de Recherche CNRS intitulé "Thermique des nanomatériaux et nanosystèmes") ainsi que les instituts de métrologie nationaux anglais (NPL), tchèque (CMI) et français (LNE).

V-Conclusions et perspectives

Cet article nous a permis de présenter succinctement l'état de l'art des techniques actuellement disponibles et développées pour les mesures thermiques aux échelles submicroniques ainsi que les principes de base de la microscopie thermique à sonde locale. Si les techniques optiques en champ lointain sont bien établies et même préférables lorsque la dynamique temporelle doit être observée, elles sont limitées en terme de résolution spatiale. La microscopie thermique à sonde locale semble un outil de choix pour pallier cette limite, et a déjà prouvé sa capacité pour l'analyse de nanomatériaux et de nanocomposants, notamment dans le domaine de l'électronique. Un certain nombre de défis demeurent cependant à relever dans les prochaines années si l'on souhaite aborder des tailles encore plus petites et optimiser cette technique. Des modélisations plus poussées utilisant des outils nouveaux pour la thermique ainsi que la détermination de l'impact des différents paramètres d'influence sur les mesures sont notamment des besoins fondamentaux. Une hybridation des mesures thermiques avec d'autres mesures (électriques, magnétiques, optiques, etc.) possible par microscopie à sonde locale permettrait alors d'envisager de nouvelles applications à l'échelle nanométrique.

Remerciements

Les auteurs remercient leurs collègues W. Jaber, A. Assy, L. David, S. Lefèvre, E. Rousseau, V. Lysenko, J. Randrianalisoa, M. Boutaous, et les membres du Groupement de Recherche (GdR) CNRS « Thermal Nanosciences and Nanoengineering », notamment L. Aigouy, dont certains des travaux sont présentés ici. Les travaux ont bénéficié de financements ANR (JCJC NanoMetrETHER et RPDoc NanoHeat), CNRS (Energie Nano1D) et INSA (Bonus Qualité Recherche). L'écriture de cet article a été suggérée par le Club Nanométrie piloté par le LNE sur les conseils de B. Hay (LNE).

Les auteurs remercient l'IEEE et Wiley pour l'autorisation de reproduction des figures 5b, 6 et 7.

Bibliographie

- (1) VOLZ S. (ed), Micro et nanothermique, CNRS éditions, 2007
- (2) DHILAIRE S. *et al.*, Techniques optiques de mesure des propriétés locales et applications in Micro et nanothermique, Volz S. (ed), CNRS éditions, 2007, 255-300.
- (3) SWARTZ E.T. et POHL R.O., Thermal boundary resistance, *Reviews of Modern Physics* 1989, 61, 605-668
- (4) CHAPUIS P.O. et VAILLON R., Rayonnement thermique aux échelles sub-longueur d'onde in *Transferts Thermiques*, Sacadura J.F. (ed), à paraître, 2014 et JOULAIN K., Modélisation du transfert radiatif aux courtes échelles de longueur in *Micro et nanothermique*, Volz S. (ed), CNRS éditions, 2007, 107-30.
- (5) Logiciels ANSYS, FLUENT, COMSOL, etc.
- (6) LYSENKO V. *et al.*, Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering, *Journal of Applied Physics* 1999, 86, 6841-46.
- (7) DE WILDE Y. *et al.*, Thermal radiation scanning tunneling microscopy, *Nature* 2006, 444, 740-43.
- (8) CAHILL D. G., Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method, *Review of Scientific Instruments* 1990, 61; 802-09.
- (9) BENTLEY R.E., Theory and Practice of Thermoelectric Thermometry, *Handbook of Temperature Measurement* 3, Springer, Singapore, 1998
- (10) HAKALA T.K. *et al.*, A hybrid method for calorimetry with subnanoliter samples using Schottky junctions, *Journal of Applied Physics* 2007, 101, 034512

- (11) SPIETZ L. *et al.*, Primary electronic thermometry using the shot noise of a tunnel junction, *Science* 2003, 300, 1929-1932.
- (12) WILLIAMS C.C. *et al.*, Scanning Thermal Profiler, *Applied Physics Letters* 1986, 49, 1587-89.
- (13) DAVID L., Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006, France.
- (14) GOMES S., LEFEVRE S., Scanning Thermal Microscopy (SThM): Advances of the technique for the characterization of the thermo-physical properties of solid materials in *Advanced Techniques and Applications on Scanning Probe Microscopy* 2009, J.L. Bubendorff et F.H. Lei (eds), 157-95.
- (15) SHI L. *et al.*, Design and Batch Fabrication of Probes for Sub-100 nm Scanning Thermal Microscopy, *Journal of Microelectromechanical Systems* 2001, 10, 370-78.
- (16) CHAPUIS P.-O., Thèse de Doctorat de l'École Centrale Paris, 2007, France.
- (17) NAKABEPPU O. *et al.*, Scanning thermal imaging microscopy using composite cantilever probes, *Applied Physics Letters* 1995, 66, 694-96.
- (18) SAIDI E. *et al.*, Tuning Temperature and Size of Hot Spots and Hot-Spot Arrays, *Small* 2011, 7, pages 259-64.
- (19) LEINHOS T. *et al.*, Micromachined fabrication of Si cantilevers with Schottky diodes integrated in the tip, *Applied Physics A* 1998, 66, 65-69.
- (20) BOLTE J. *et al.*, Study of the hot spot of an in-plane gate transistor by scanning Joule expansion microscopy, *Journal of Applied Physics* 1998, 84, 6917-22. et VARESI J. *et al.*, Scanning Joule expansion microscopy at nanometer scales, *Applied Physics Letters* 1998, 72, 37-39.

- (21) CHUNG J. *et al.*, Quantitative temperature measurement of an electrically heated carbon nanotube using the null-point method, *Review of Scientific Instruments* 2010, 81, p 114901-114901-5.
- (22) DINWIDDIE R.B. *et al.*, *Thermal Conductivity* 1994, 22, ed. T.W. Tong, 668.
- (23) LEFEVRE S. *et al.*, Nanoscale heat transfer at contact between a hot tip and a substrate, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2006, 49, 251-58.
- (24) GOMES S. *et al.*, Application of Scanning Thermal Microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007, 40, 6677-83.
- (25) BOUTAOUS M., *et al.*, Analysis of the microstructure of polymers with regard to their thermomechanical history: SThM and DSC measurements, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2013, San Diego, CA, USA November 15-21 2013, à paraître dans les actes du Congrès.
- (26) KITTEL A. *et al.*, Near-field heat transfer in a scanning thermal microscope, *Physical Review Letters* 2005, 95, 224301.
- (27) ROUSSEAU E. *et al.*, Radiative heat transfer at the nanoscale, *Nature Photonics* 2009, 3, 514 – 17.

Titres et légendes des figures

Figure 1

Régimes de conduction thermique : diffusion et transport balistique, et champs de température associés.

Figure 2

Principe de la thermoréfectance. Si l'échantillon est un circuit électronique qui s'échauffe par effet Joule, il est excité par un courant harmonique de pulsation ω . Une seule source de lumière est nécessaire et la mesure de température de surface est effectuée à 2ω grâce à une détection synchrone (basse fréquences). La thermoréfectance dans le domaine temporel peut requérir deux sources : l'une (la pompe) excite thermiquement la surface de l'échantillon (impulsion femtoseconde) et l'autre sonde la température périodiquement pour reconstruire la courbe d'évolution temporelle.

Figure 3

Principe de la méthode 3ω . Un dispositif électrique déposé sur la surface de l'échantillon permet de chauffer par effet Joule une ligne métallique. Si l'échantillon est un conducteur thermique, le flux généré est diffusé dans l'échantillon et la ligne ne s'échauffe pas. Si l'échantillon est isolant thermiquement, celui-ci s'échauffe et sa résistance électrique $R=R_0(1+\alpha \Delta T)$ aussi.

Figure 4

Principe de la microscopie thermique à sonde locale (SThM). a. Sur un montage de microscopie à force atomique on place une pointe thermosensible à l'extrémité de la sonde. b. Deux signaux sont acquis : la topographie et le signal thermique. La différence de contraste de l'image thermique de part et d'autre de l'interface entre les zones vierge et irradiée montre la dégradation de la conductivité thermique de ce matériau localement rendu amorphe par irradiation (d'après (13)).

Figure 5

Deux pointes de microscopie thermique à sonde locale. a. Pointe « thermocouple » de Berkeley (15), où une jonction Pt-Cr est mise en contact avec l'échantillon. b. Pointe « Wollaston » qui met en contact avec l'échantillon un fil électrique résistif de Pt90/Rh90 obtenu par attaque électrochimique de la gaine d'argent du Wollaston.

Figure 6

Images topographique (a) et thermique (b) d'un nanotube de carbone multifeuillet déposé sur un substrat et alimenté par un courant qui chauffe le tube par effet Joule, obtenues avec la nanopointe thermocouple présentée sur la figure 5.a et utilisée en mode passif (15).

Figure 7

Image thermique d'un composant électronique obtenue par microscopie thermique à sonde locale fluorescente (18). On observe les échauffements locaux dus à l'effet Joule aux constrictions du chemin électronique.

Figure 8

Schéma thermique équivalent des flux de chaleur à l'intérieur du système sonde/échantillon/environnement en métrologie thermique par contact. a. Sonde passive pour mesurer la température de surface. b. Sonde active pour la mesure de propriétés thermophysiques.

Figure 9

Conductivités thermiques effectives de films de silicium mésoporeux d'épaisseurs variables sur silicium massif (24). Résultats de mesures SThM ponctuelles moyennées. Insert : comparaison avec des mesures par spectrométrie Raman et avec un modèle théorique.

Figure 10

Principe de la mesure de température de transition de phase. a. Lorsque celle-ci est atteinte, la pointe s'enfonce dans le polymère, ce qui est détecté par le signal de déflexion du levier. b. Ces températures peuvent être corrélées avec un gradient de structure du matériau (image optique) : à chaque température de fusion est associée une structuration donnée du polymère (25).

Figure 11

Modes de transferts de chaleur au contact pointe-échantillon.

Figures

Figure 1

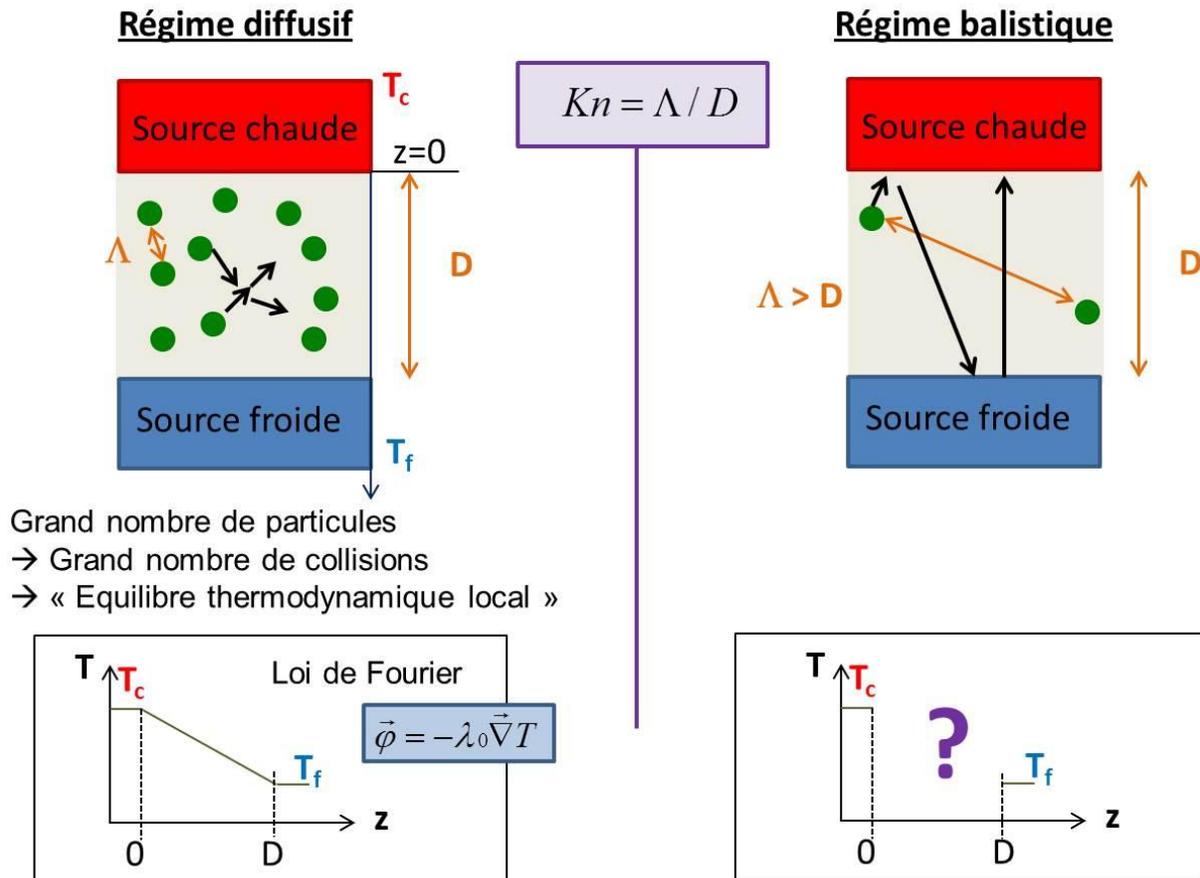


Figure 2

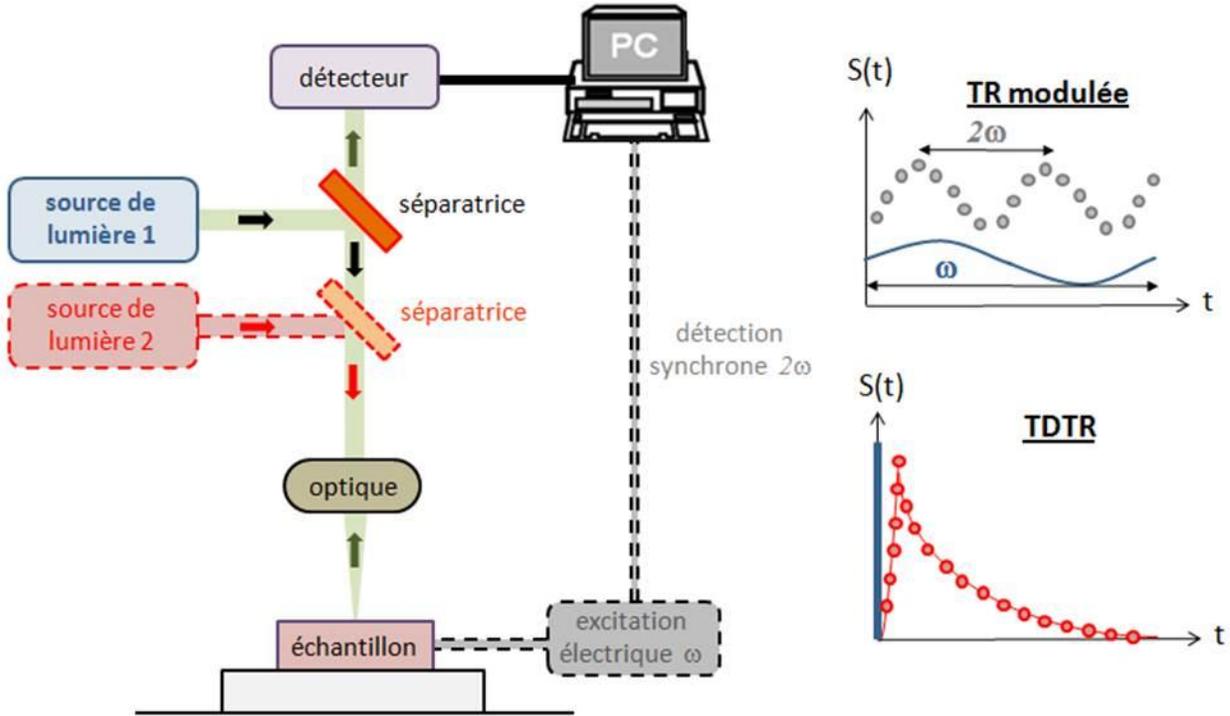


Figure 3

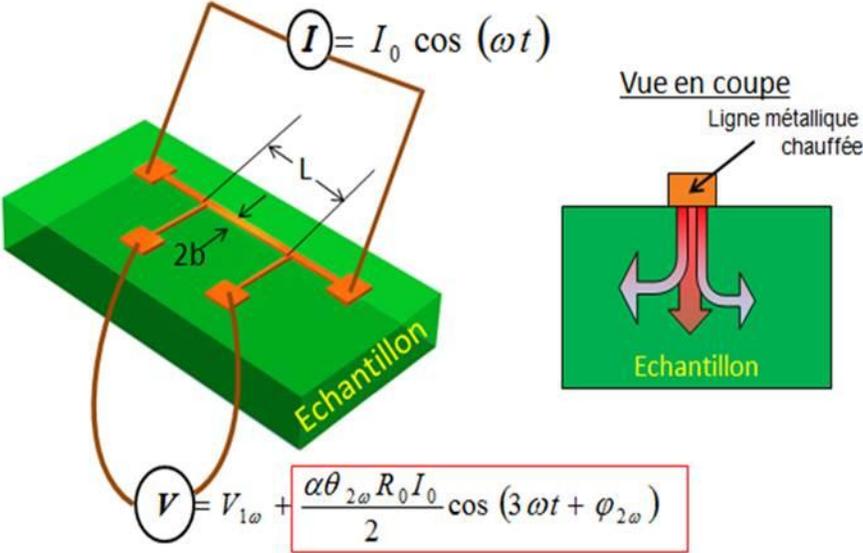


Figure 4

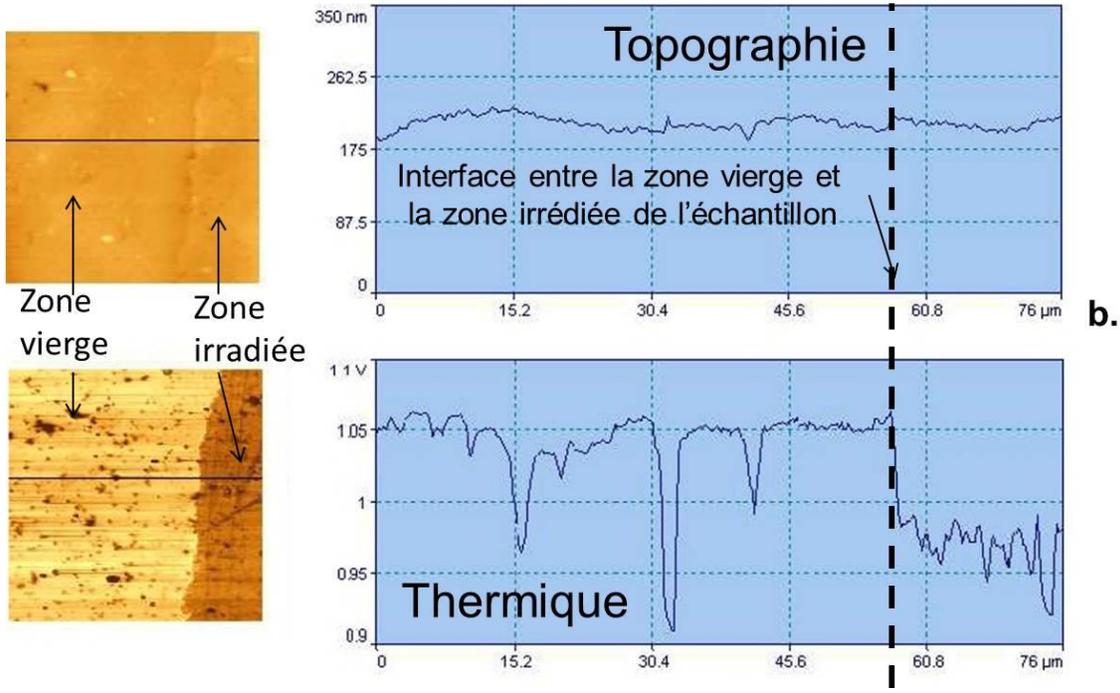
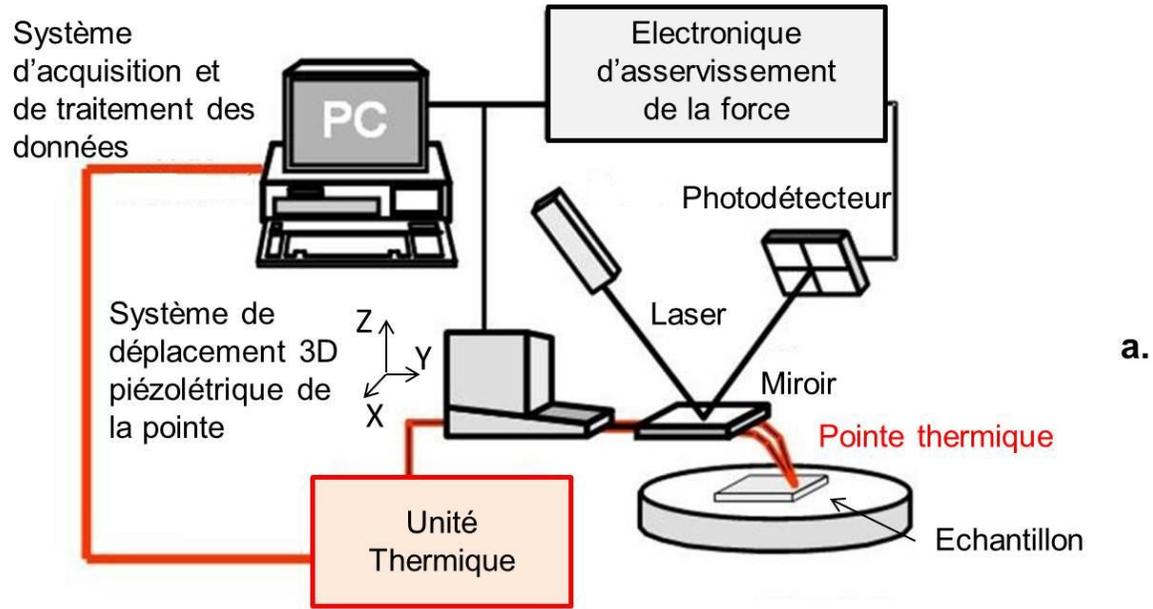
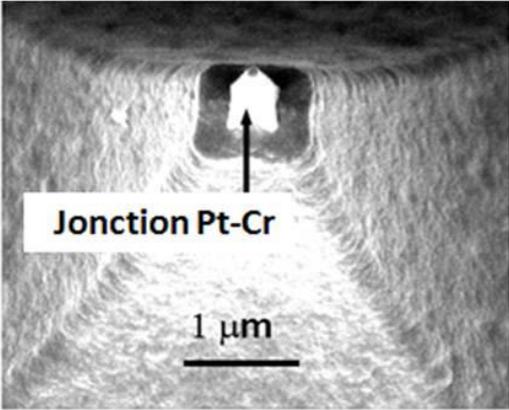


Figure 5

a.



b.

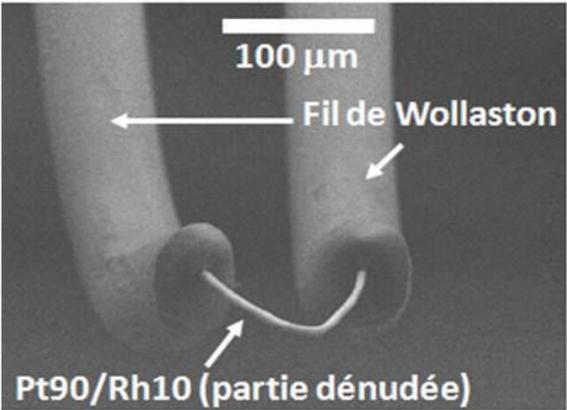


Figure 6

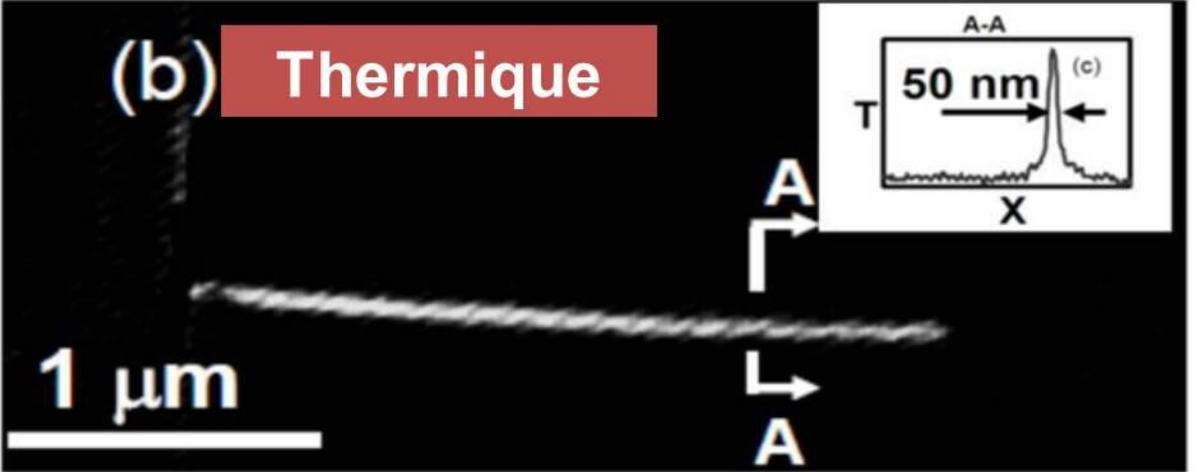
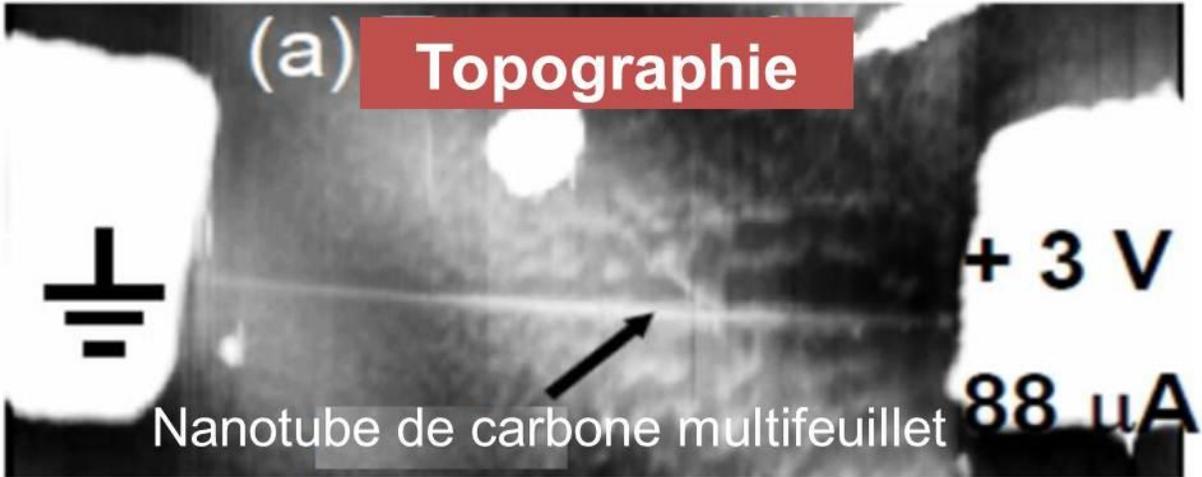


Figure 7

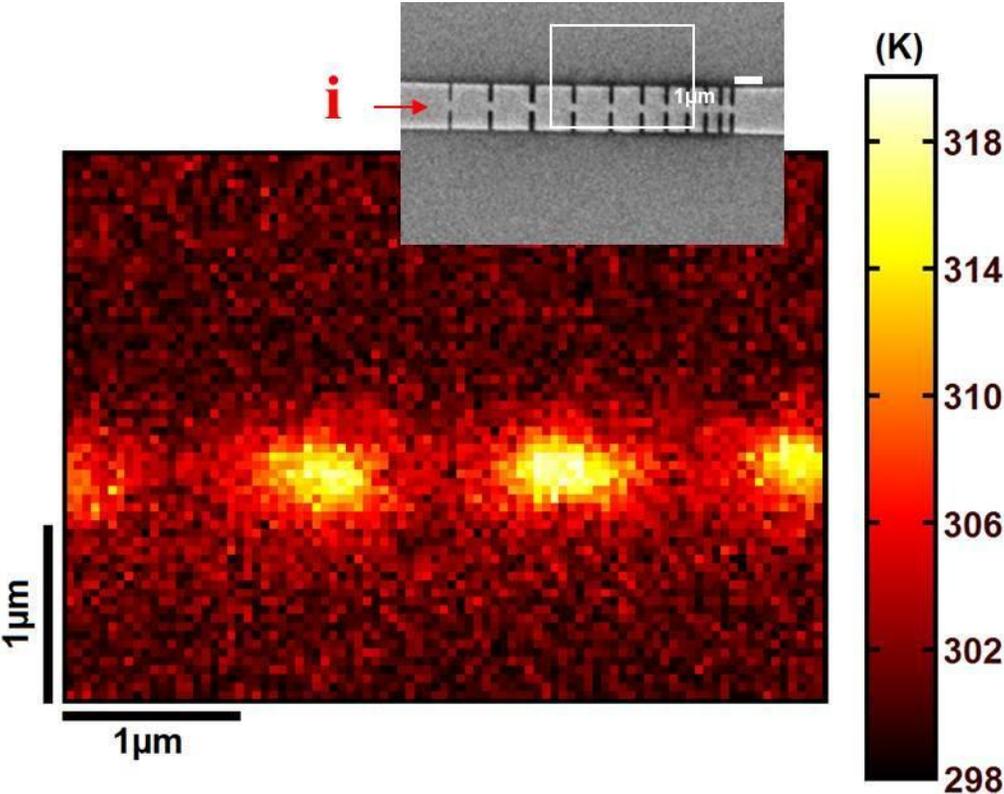


Figure 8

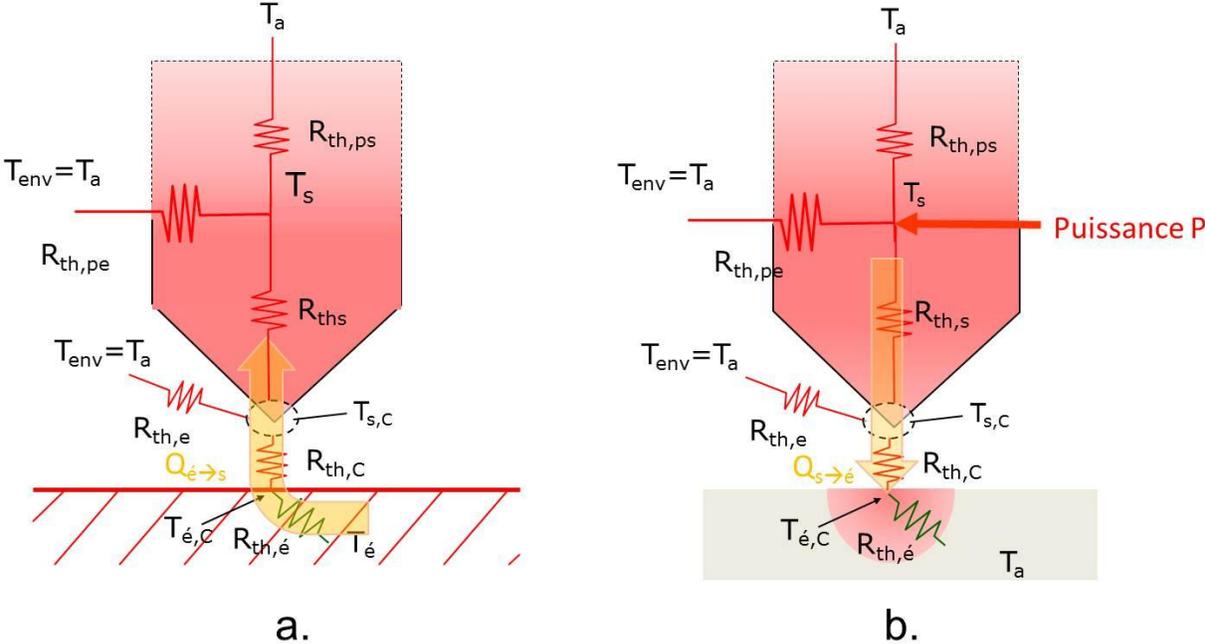


Figure 9

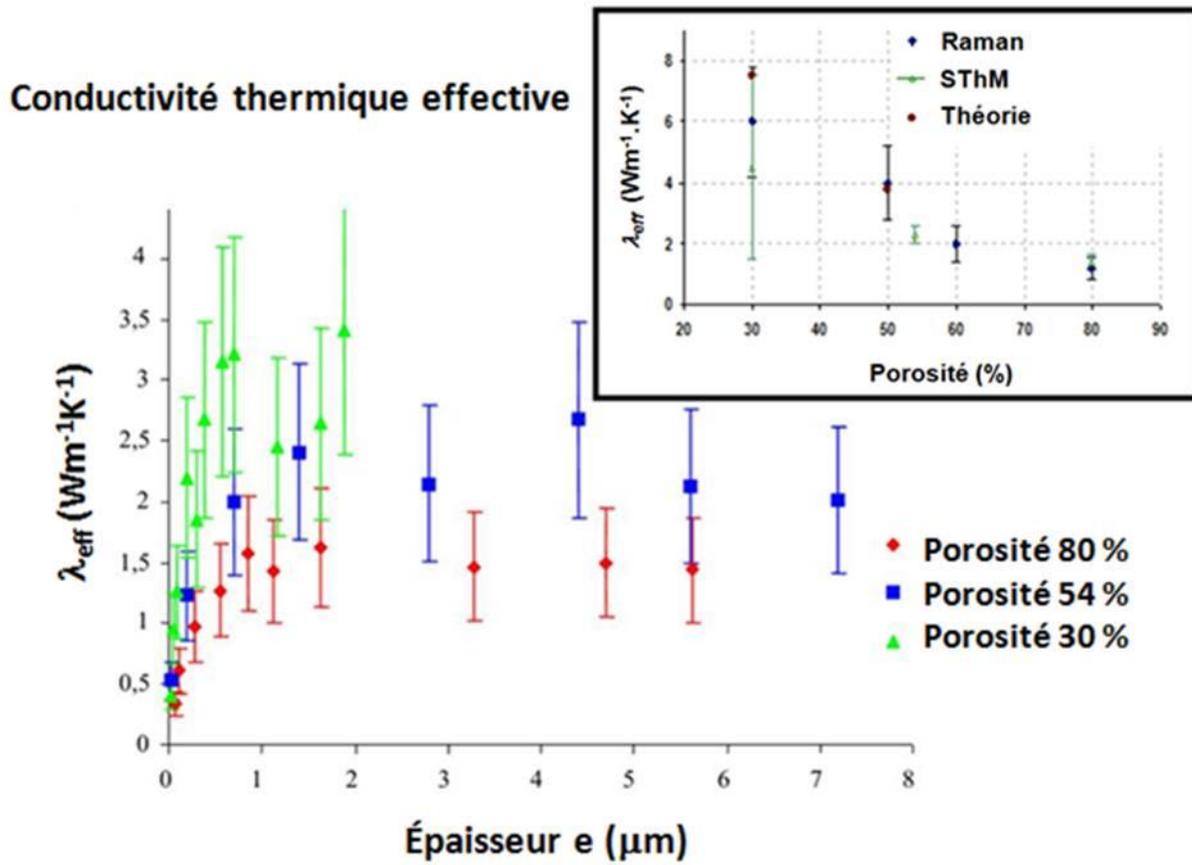


Figure 10

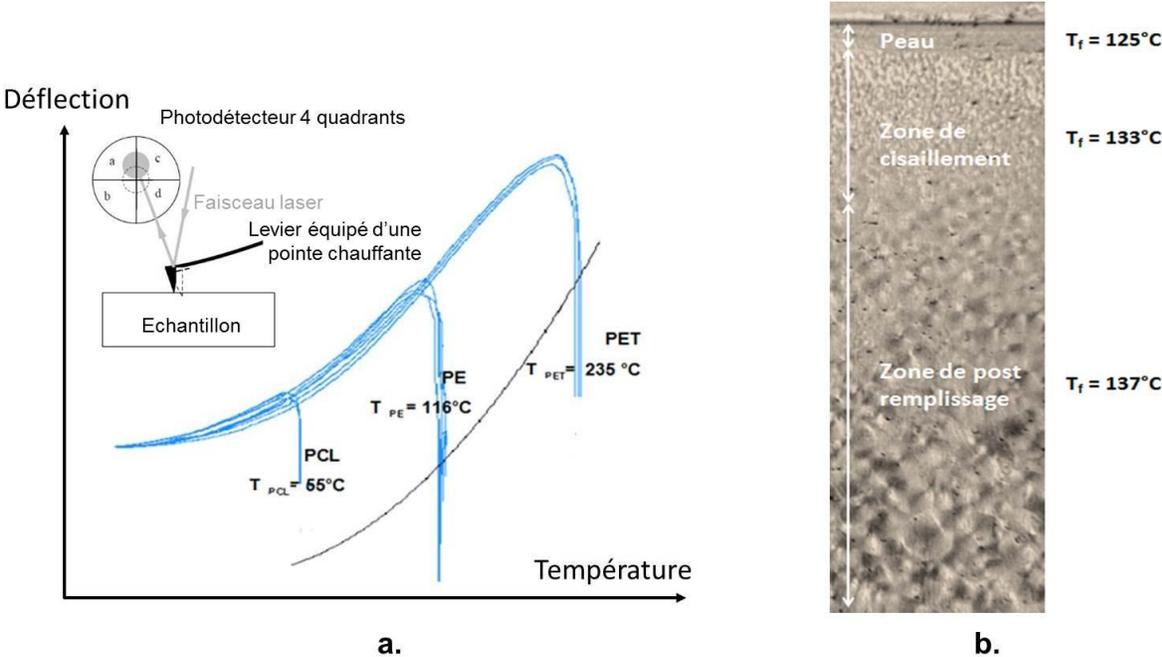


Figure 11

