

n° d'ordre : 4500

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Andrea CAPPELLA**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : MÉCANIQUE & ÉNERGÉTIQUE

**CARACTÉRISATION THERMIQUE À HAUTE TEMPÉRATURE DE
COUCHES MINCES POUR MÉMOIRES À CHANGEMENT DE PHASE
DEPUIS L'ÉTAT SOLIDE JUSQU'À L'ÉTAT LIQUIDE**

DIRECTEUR DE RECHERCHE : M. JEAN-LUC BATTAGLIA

Soutenue publiquement le : 14/03/2012

Devant la commission d'examen formée de :

<i>Président</i>	M. Jean-François SILVAIN	Directeur de Recherche CNRS, ICMCB
<i>Rapporteurs</i>	M. Olivier FUDYM	Professeur à l'École des Mines d'Albi
	M. Mihai CHIRTOC	Professeur à l'Université de Reims
<i>Examineur</i>	M.me Claudia WIEMER	Chargé de Recherche CNR, MDM-IMM
<i>Directeur de thèse</i>	M. Jean-Luc BATTAGLIA	Professeur à l'Université de Bordeaux 1
<i>Co-encadrants de thèse</i>	M. Bruno HAY	Ing., Dir. Div. Métrologie Thermique - LNE
	M. Andrzej KUSIAK	M. de Conf. à l'Université de Bordeaux 1



Thèse financée par le **Laboratoire National de Métrologie et d'Essais
Pôle Photonique Énergétique**

Avenue Roger Hennequin
78197 Trappes Cedex

Tél : +33 (0) 130 691 000

Fax : +33 (0) 130 691 234

Web : <http://www.lne.fr>

Thèse réalisée en partie au **Laboratoire I2M
Université de Bordeaux 1
Département TREFLE**

Esplanade des Arts et Métiers
33405, Talence Cedex

Tél : +33 (0) 556 845 400 /402

Fax : +33 (0) 556 845 436

web : <http://www.trefle.u-bordeaux1.fr/>

Sous la direction de Jean-Luc Battaglia jean-luc.battaglia@ensam.eu

Co-encadrement Bruno Hay bruno.hay@lne.fr
Andrzej Kusiak andrzej.kusiak@bordeaux.ensam.fr

Financement A.N.R.T. : bourse C.I.F.R.E. n°67/2008

Autre financements Pour les activités misent en place au laboratoire MDM
du IMM-CNR
Projet "MONADS" (code no. 2009-2715)
de Cariplo Foundation.

Résumé

La forte variation des propriétés électriques, thermiques et optiques des chalcogénures en fonction de leurs structures en a fait l'un des matériaux le plus largement étudiés pendant les dernières années. Les transitions de phase structurelles sont engendrées par la chaleur, notamment le retour à la phase amorphe depuis la phase cristalline se fait uniquement en passant, très rapidement, à travers la phase fondue. Cependant, aucune caractérisation thermique n'a été menée au-delà de sa température de fusion et à l'échelle micrométrique.

Ces travaux de thèse portent sur la caractérisation thermique à l'échelle micrométrique d'un alliage à base de tellure lorsque ce matériau se trouve à l'état fondu, à haute température.

À cette fin, une cellule innovante d'emprisonnement du matériau fondu a été conçue, et mise en place. Des structures de tellure au volume du microlitre ont été déposées sur un substrat de silicium utilisant la technique MOCVD. Ces structures ont été recouvertes par la suite d'une couche de protection capable de les emprisonner dans une matrice : silice amorphe déposée par EBPVD et alumine amorphe déposée par ALD.

La technique de la Radiométrie Photothermique Modulée a été utilisée pour étudier les propriétés thermiques de ce type de cellules et de ces constituants. La résistance thermique de dépôt a été ainsi estimée en utilisant un modèle d'étude des transferts de la chaleur utilisant le formalisme des impédances thermiques. Ceci nous a permis dans le cas de l'alumine amorphe de déterminer sa conductivité thermique et la résistance thermique de contact avec le substrat jusqu'à 600°C. Un long processus de conception, de mesure et d'analyse a été nécessaire afin d'obtenir une cellule capable de résister aux contraintes des hautes températures. À l'heure actuelle seule la caractérisation thermique jusqu'à 300°C a été possible à cause de l'instabilité mécanique de ce dépôt hétérogène. Ceci a été confirmé par des caractérisations physico-chimiques par techniques XRR, XRD et SEM.

Mots clés : Radiométrie photothermique, Caractérisation thermique, Mémoire à changement de phase, Phase fondue.

**Thermal characterization of thin film
for phase change memories from the
solid to the molten state**

Abstract

The strong variation in the electrical, thermal, and optical properties of chalcogenides as a function of their structure has been largely reported in the literature. These structural phase transitions are caused by heat. Therefore, the return to the amorphous phase from the crystalline phase develops only through a rapid transition through the melting phase. However, no thermal characterizations have been carried beyond the fusion temperature in the micrometric and sub-micrometric scales.

This thesis is devoted to the thermal characterization of molten materials, namely chalcogenide glass-type tellurium alloys, at the micrometer scale.

An experimental setup of Photothermal Radiometry (PTR), formerly developed for solid state measurements, has been adapted for this purpose. Using MOCVD technique, a random lattice of sub-micrometric tellurium alloy structures is grown on a thermally oxidized silicon substrate. These structures are then embedded in a protective layer (silica or alumina) to prevent evaporation during melting. Measurements are then performed from room temperature up to 650°C. SEM and XRD measurements performed after annealing show that these samples withstand thermal stress only up to 300°C.

The coating's thermal boundary resistance is estimated by a heat transfer model based on the thermal impedance formalism. Moreover, the thermal conductivity and thermal boundary resistance of thin amorphous alumina by low temperature ALD are measured from the room temperature to 600°C.

Keywords: Photothermal radiometry, Thermal characterization, Phase change memory, Molten state.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	v
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xvii
Liste des symboles	xix
Abréviations	xxv
Introduction Générale	1
Introduction	5
1 Présentation de la problématique générale et de l'état de l'art	7
1.1 Contexte industriel et académique	7
1.2 Fonctionnement d'une mémoire à changement de phase	10
1.2.1 Architecture	10
1.2.2 Principe de fonctionnement	12
1.3 Nécessité de caractériser le matériau en phase fondue	15
2 Travaux réalisés à ce jour	17
2.1 Caractérisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, SiO_2 et <i>Stacks</i> de Ti-TiN-GST par radio- métrie photothermique modulée	17
2.2 Caractérisation de l'interface GST-métal (Al et Au) par thermorélecto- métrie picoseconde.	20

3	Matériaux étudiés	23
3.1	Le substrat	24
3.2	Matériaux isolants pour cellules fondus	25
3.2.1	Oxyde de silicium	26
3.2.2	Oxyde d'aluminium	27
3.3	Matériaux à changement de phase	36
3.4	Tellure	41
3.5	Fabrication des échantillons	48
3.5.1	SiO ₂ par EBPVD	48
3.5.2	Al ₂ O ₃ par ALD	50
3.5.3	Déposition de Ge-Sb-Te et Te par MOCVD	54
4	Méetrologie thermique des matériaux couches minces	57
4.1	Radiométrie photothermique (PTR)	58
4.1.1	Principe	58
4.1.2	Dispositif expérimental haute température	61
4.1.3	Caractéristiques du banc développé au LNE	68
4.2	Conclusions	70
	Modélisation	73
5	Modélisation du transport de la chaleur dans les couches minces	75
5.1	Modèle du transfert de chaleur dans un tri-couches	76
5.1.1	Équation de diffusion	76
5.1.2	Résolution par utilisation des transformées intégrales (Laplace, Hankel)	78
5.1.3	Inversion numérique de la transformée de Laplace	83
5.1.4	Formulation d'une solution semi-analytique générale en impédances thermiques	87
5.1.4.1	Diffusion dans une couche	87
5.1.4.2	Réseau équivalent pour le problème avec source	88
5.1.4.3	Application à la configuration expérimentale transducteur-dépôt-substrat	92
5.1.5	Simplification du modèle	94
5.1.5.1	Pertes thermiques	94
5.1.5.2	Simplification en fonction du domaine fréquentiel balayé	95
5.1.5.3	Comparaison des modèles	97
5.2	Influence de l'état de surface sur la mesure radiométrique	105
5.2.1	Calcul d'une épaisseur équivalente aux hémisphères de Te	106
5.2.1.1	Définition d'épaisseur équivalent	107

5.2.2	Champ thermique à proximité d'une surface rugueuse	108
5.2.2.1	Ondes thermique générées à la surface rugueuse d'un milieu semi-infini	109
5.2.2.2	Transformation conforme et profil plan équivalent	109
5.2.2.3	Application sur un échantillon de tungstène	119
5.3	Estimation des propriétés thermiques	121
5.3.1	Fonctionnelle à minimiser	121
5.3.2	Algorithme de Levenberg-Marquardt	122
Applications		123
6	Caractérisation thermique des matériaux fondus à l'échelle du microlitre	125
6.1	Caractérisation thermique de l'alumine amorphe	127
6.1.1	Caractérisation thermique de l'alumine amorphe « as grown »	128
6.1.2	Caractérisation de l'alumine amorphe stabilisée	134
6.2	Chalcogénures pour mesures de la phase fondue	142
6.2.1	Ge-Sb-Te par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques	146
6.2.2	Tellure par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques	147
6.2.3	MOTe enrobé dans la silice amorphe	148
6.2.4	Caractérisation thermique du MOTe/SiO ₂	157
6.2.5	MOTe enrobé dans l'alumine amorphe	159
6.2.6	Caractérisation thermique du MOTe/Al ₂ O ₃	163
Conclusion générale		169
Conclusion et perspectives		171
Annexes		175
A	Définition de la rugosité et généralités sur sa caractérisation	177
A.1	Approche statistique	178
A.2	Introduction à la géométrie fractale pour caractériser la rugosité	182
A.2.1	Définition	183
A.2.2	Densité spectrale de puissance et dimension fractale	185

TABLE DES MATIÈRES

B Résultats expérimentaux : identification des propriétés thermiques	189
Bibliographie	207

Table des figures

1.1.1	Évolution financier et technologique du marché des équipements électroniques.	8
1.1.2	Nombre de publications concernant les alliages chalcogénures pour PCRAM. . .	9
1.2.1	Schéma simplifié et exemple réel d'une compartimentation PCRAM. . .	10
1.2.2	maille élémentaires des phases cristallines du GST.	11
1.2.3	processus d'écriture du bit sur une PRAM [Wuttig 05]	13
1.2.4	simulation thermique d'une cellule PCRAM pendant le processus d'écriture [Reifenberg 08].	14
1.3.1	programmation d'une cellule de mémoire PCRAM. Processus $c \rightarrow a$ via la fusion et le refroidissement ultra-rapide du chalcogénure [Breitwisch 08, Wuttig 07].	15
1.3.2	simulation du procédé de réécriture d'une cellule PCRAM [Ielmini 08].	16
2.1.1	Propriétés thermiques du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dans la littérature.	18
2.1.2	Résistance thermique de l'empilement multicouche GST/Ti/TiN.	19
2.2.1	Résistance thermique à l'interface GST/Al et GST/Au.	21
3.1.1	conductivité thermique du substrat de silicium en 3.1.1a et capacité thermique volumique en 3.1.1b.	25
3.2.1	Conductivité thermique du $a - \text{SiO}_2$ en fonction de T , ρ et du procédé de déposition.	26
3.2.2	mesures réalisées par l'équipe thermocinétique par PTR en comparaison avec les données bibliographiques.	27
3.2.3	Schématisation des transitions de phase cristalline de l'alumine.	28
3.2.4	Polymorphisme de la phase cristalline de l'alumine.	29
3.2.5	Structure schématisée de l'oxyde d'aluminium amorphe	29
3.2.6	Rapport entre les conductivités thermiques des phases α , κ et amorphe de l'alumine.	33
3.2.7	valeurs de la conductivité thermique de l'alumine amorphe issues de la littérature.	33
3.2.8	capacité thermique massique de l' $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, [Wang 01, de Faoite 11]. .	34

TABLE DES FIGURES

3.2.9	modules d'élasticités de l'alumine amorphe en fonction de la masse volumique en a) [Vashishta 08] en fonction de la température en b) [de Faoite 11].	35
3.2.10	coefficient de dilatation thermique de l'alumine en fonction de la température, $\alpha_{Al_2O_3}(25^\circ C) = 5.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ [de Faoite 11].	35
3.3.1	Diagramme ternaire des alliages des systèmes Ge-Sb-Te.	37
3.3.2	diagramme de phase des surfaces liquides du système Ge-Sb-Te.	39
3.3.3	diagrammes de phase des alliages Ge-Te, Sb-Te et le Ge-Sb-Te [Yamada 91, Fujimori 88]	40
3.4.1	structure cristalline du tellure en a) et disposition spatiale des chaines en b) [Bouad 03].	42
3.4.2	valeurs de la conductivité thermique du tellure liquide reportés en littérature.	43
3.4.3	capacité thermique molaire du tellure en phase solide, liquide et de liquide sous-refroidi, d'après [Davydov 95].	44
3.4.4	évolution en fonction de la température de σ_{Te}^{liq} et ρ_{Te}^{liq} du tellure liquide [Li 05].	45
3.4.5	résistivité électrique et coefficient de Hall du tellure fondu [Epstein 57].	47
3.5.1	schéma d'un évaporateur à faisceau électronique (EBPVD).	49
3.5.2	image MEB d'une déposition de SiO_2 par EBPVD sur un substrat de Si(600 μm)/ SiO_2 (50 nm)/	49
3.5.3	Schématisation du cycle de déposition ALD	50
3.5.4	Taux de déposition ALD	52
3.5.5	Spectre de réflexion par incidence rasante de rayon X et diffraction de rayon X sur de l' Al_2O_3 .	53
3.5.6	schématisation des différentes étapes intervenant lors du dépôt d'un film par CVD, d'après [Choy 03]	54
4.1.1	amplitude et phase des signaux d'excitation et de réponse infrarouge modulée	59
4.1.2	géométrie des transferts sur un montage de radiométrie photothermique modulée laser [Kusiak 06]	60
4.1.3	simplification de la géométrie des transferts de chaleur à haute fréquence dans un dépôt	61
4.1.4	Résistance thermique globale du dépôt.	62
4.1.5	montage de radiométrie photothermique modulée développé au laboratoire TREFLE.	63
4.1.6	propriétés optiques des principaux éléments composant le montage optique du banc PTR.	65
4.1.7	spécificité technique du détecteur J15D12	66
4.1.8	pénétration optique d'une source laser dans un film de platine évaporé.	67
4.1.9	mesure du déphasage induit sur le signal de modulation par le dispositif acousto-optique	67

4.1.10 mesure en radiométrie photothermique : courbes amplitude et phase pour un échantillon de tungstène plan de 2 mm d'épaisseur.	68
4.1.11 banc LNE	69
4.1.12 propriétés optiques des éléments spécifiques au banc LNE.	70
4.2.1 Image AFM de la surface d'échantillon de GST	71
5.1.1 configuration d'un échantillon tri-couches.	76
5.1.2 transformées inverses des relations (5.1.52, 5.1.53 et 5.1.54) par 3 techniques numériques.	86
5.1.3 représentation du problème de diffusion 2D axi dans une couche d'épaisseur e à partir de la méthode des quadripôles.	87
5.1.4 représentation en impédances thermiques du problème de diffusion dans une couche.	88
5.1.5 réseau d'impédances thermiques équivalent pour le problème de diffusion dans une couche avec source.	88
5.1.6 réseau équivalent lorsque la terme source est indépendant de z	90
5.1.7 réseau d'impédances décrivant le transfert de chaleur dans le système t-d-s.	92
5.1.8 modélisation de la diffusion de la chaleur dans l'échantillon tri-couches à partir du formalisme des impédances thermiques lorsque le transducteur absorbe la source sur toute son épaisseur.	93
5.1.9 simplification du réseau d'impédances thermiques de la figure 5.1.8.	93
5.1.10 simplification du réseau d'impédances lorsque l'on néglige les pertes thermiques devant la diffusion dans le matériau pour les fréquences élevées.	94
5.1.11 modèle du transfert de la chaleur lorsque $l \ll e_d$	95
5.1.12 configuration simplifiée du réseau d'impédances lorsque $f \ll a_d/e_d^2 \pi$	96
5.1.13 simplification du réseau lorsque $f \ll a_d/e_d^2 \pi$	97
5.1.14 Comparaison des amplitudes simulées à partir des 4 modèles présentés	98
5.1.15 Comparaison des amplitudes simulées à partir des 4 modèles présentés	99
5.1.16 calcul du rapport e_d/l pour le domaine fréquentiel exploré.	100
5.1.17 phase simulée pour une épaisseur de transducteur correspondant à notre expérience.	100
5.1.18 fonctions de sensibilité calculées à partir du modèle complet 2D axi (modèle 1) pour les valeurs des paramètres du tableau 5.2 (dépôt isolant et substrat conducteur).	102
5.1.19 sensibilités des différents modèles aux paramètres de simulation.	104
5.2.1 diffraction et diffusion de la lumière sur une surface rugueuse considérée comme un agrégat de petites surfaces « miroir » [Lee 05].	105
5.2.2 agrégats de GST sur substrat	106
5.2.3 schématisation de l'échantillon à boules de tellure enrobées dans une couche de protection.	107
5.2.4 rapport géométrique entre les hémisphères et la couche équivalente dans le cas $d=0$ à gauche et $d = r_f$ à droite.	107

TABLE DES FIGURES

5.2.5	isothermes se propageant depuis une surface « non plane » dans le substrat semi-infini.	110
5.2.6	définition de transformation conforme dans l'espace complexe	111
5.2.7	couche Équivalente Rugosité (CER)	114
5.2.8	représentation de l'épaisseur de la couche fictive en fonction de la fréquence d'excitation pour les valeurs de A , F_x et α définis dans le texte. .	118
5.2.9	amplitude et phase d'un échantillon de tungstène avec une surface rugueuse.	120
5.2.10	conductivité thermique et capacité thermique par unité de volume de la couche effective en fonction de la fréquence	120
6.0.1	approche envisagée afin de garder en place le chalcogénure fondu.	125
6.1.1	section transversale MEB d'un échantillon $Si/SiO_2//Al_2O_3/Pt$. Les épaisseurs sont aussi indiquées.	127
6.1.2	Analyse XRR et XRD de l'alumine « as grown ».	129
6.1.3	caractérisation thermique de l'alumine amorphe « as grown ».	130
6.1.4	Formation des bulles surfaciques par désorption de molécules d'eau ou d'hydrogéné.	131
6.1.5	Évolution de l'état de surface du $sub/Al_2O_3/Pt$ obtenue par MEB pendant un recuit jusqu'à 600°C.	132
6.1.6	Images par microscope optique de la surface du SAV473	133
6.1.7	Concentration de hydrogène dans des dépôts d'alumine.	133
6.1.8	analyse XRR et XRD de l'alumine stabilisée avant et après mesure PTR	134
6.1.9	évolution de l'état de surface du SAV473 (300 nm d'épaisseur nominale de Al_2O_3) obtenue par MEB environnemental.	135
6.1.10	caractérisation thermique de l'alumine amorphe stabilisée par RTP. . . .	136
6.1.11	caractérisation thermique de l'alumine amorphe stabilisée par RTP avec la couche de 300 nm recuite avant mesure PTR.	137
6.1.12	description du processus de formation d'une interface alumine/alumine. .	138
6.1.13	représentation schématique d'une interface constituée de molécules faiblement liées entre elles et avec les deux surfaces d'alumine.	139
6.1.14	deuxième cycle ALD. La formation d'une interface Al_2O_3/Al_2O_3 et sa dissolution suit le recuit aux hautes températures.	140
6.1.15	caractérisation thermique de l'alumine amorphe stabilisée et recuite. . .	141
6.1.16	courbe de tendance des conductivités thermiques estimées pour l'alumine.	142
6.2.1	positionnement des échantillons MOGST et MOTe dans un graphique ternaire Ge-Sb-Te.	143
6.2.2	images MEB d'un échantillon de MOGST72 enrobé dans 500 nm de silice amorphe par EBPVD.	146
6.2.3	effets du recuit sur un échantillon MOGST/Silice sur substrat chauffé à la température de 600°C pendant 20 minutes sous flux d'azote.	147
6.2.4	hémisphères tellure par MOCVD. Rayon moyen de 450 nm.	148

6.2.5	image MEB d'un échantillon MOTe275 ($Si/SiO_2//Te/SiO_2/Pt$)	149
6.2.6	diffractogramme rayon X d'un échantillon MOTe275 juste après la déposition des couche de silice et de platine	149
6.2.7	scansion AFM de 20 μm x 20 μm de la surface d'un échantillon de MoTe275 en a) et histogramme des hauteurs de bulles détectées b). . . .	150
6.2.8	Analyse statistique des particules de surface du MOTe275.	152
6.2.9	coefficient fractal calculé à partir de la pente de la PSD d'un profil de la surface AFM, pente=-2,545 qui donne un coefficient $\zeta \approx 0,77$	153
6.2.10	simulation de l'amplitude et de la phase des échantillons à hémisphère. .	154
6.2.11	écarts entre les phases obtenues sur des échantillons avec et sans rugosité, a). En b) la longueur de pénétration thermique μ dans une couche de SiO_2 est tracée en fonction de fréquence d'excitation.	155
6.2.12	estimation de l'épaisseur équivalent tellure sur l'amplitude en a) et sur la phase b)	156
6.2.13	évolution de la résistance thermique totale du MOTe275 obtenue par PTR.158	
6.2.14	XRD d'un échantillon MOTe275 recuit à différentes températures. . . .	158
6.2.15	images MEB d'un échantillon MoTe275 recuit à différentes températures.159	
6.2.16	échantillons MOTe296/alumine par ALD juste après leurs fabrication. L'alumine a été déposée par ALD à 100°C en trois épaisseurs.	160
6.2.17	images MEB des échantillons MOTe296 ($Si/SiO_2/Te/Al_2O_3/Pt$) recuits à 450°C pendant 20 minutes.	161
6.2.18	diffractogrammes aux rayons X des échantillons recouvertes par 300 nm et 400 nm d'alumine recuit à 450°C pendant 20 minutes	161
6.2.19	analyse statistique des particules de surface du MOTe296.	162
6.2.20	évolution de la résistance thermique totale d'un échantillon MOT296/SAV495 ($Si/SiO_2//Te/Al_2O_3/Pt$) obtenue par PTR sous atmosphère contrôlée .	164
6.2.21	images MEB du MOTe296/SAV495 après la mesure en PTR conduite jusqu'à 460°C sous flux d'argon	165
6.2.22	diffractogramme aux rayons X pour un échantillon substrat/ $Te/Al_2O_3/Pt$.166	
A.1	schématisation de échantillonnage d'un profil pour la mesure de rugosité	178
A.2	principaux paramètres définissant la rugosité moyenne de profil	179
A.3	principaux paramètres définissant l'amplitude de rugosité du profil. . . .	180
A.4	définition des paramètres de rugosité.	181
A.5	courbe de Abbott-Firestone décrivant la distribution de matière au niveau de la surface rugueuse.	182
A.1	courbes de Koch pour n=1, 2, 3 et 4.	184
A.2	formes fractales générées avec les coefficients $\zeta = 0,25$ et $\zeta = 0,75$	185
A.3	PSD d'un profil de type fBm ($\zeta = 0.75$), tracée en échelle log-log. . . .	187

Liste des tableaux

1.1	publication les plus citées concernant le Ge-Sb-Te pour PCRAM	9
1.2	propriétés physiques des phase amorphe et cristallines du GST.	12
3.1	propriétés physiques des diélectriques utilisés dans ce travail.	25
3.2	masse volumique de l'alumine amorphe.	31
3.3	alliages de matériaux chalcogènes.	36
3.4	température de transition $a \rightarrow c$ d'alliages Ge-Sb-Te [Reifenberg 07]. . .	37
3.5	phases du système <i>Ge-Sb-Te</i> et pourcentage molaire [Kosyakov 00] . . .	38
3.6	réactions de phase du système Ge-Sb-Te, d'après [Kosyakov 00].	39
3.7	température de fusion des alliages MOGST et MOTe.	41
3.8	constantes physiques du tellure [Cooper 71, Davydov 95].	42
3.9	paramètres de contrôle des précurseurs utilisés pour déposer l'alumine amorphe avec le réacteur Savannah200.	51
3.10	paramètres de déposition d'alliage Ge-Sb-Te par MOCVD.	55
4.1	temps caractéristiques et échelle de mesure ^{††} de différents dispositifs de métrologie thermique, d'après [Schick 11].	57
5.1	paramètres utilisés pour les simulations à $T = 25^\circ\text{C}$ en figures 5.1.14, 5.1.15 et 5.1.16.	98
5.2	paramètres utilisés pour le calcul des fonctions de sensibilité de la phase (modèle 1).	102
5.3	paramètres utilisés pour le calcul des fonctions de sensibilité de la phase (modèle 1).	103
5.4	paramètres utilisés pour le calcul des fonctions de sensibilité de la phase (modèle 4).	103
6.1	mesures réalisées dans le cadre de ce travail concernant les matériaux isolants.	126
6.2	mesures réalisées dans le cadre de ce travail sur les matériaux chalcogé- nures.	126
6.3	échantillons d'alumine amorphe déposés par FAST-ALD sur substrat de silicium oxydé.	128

LISTE DES TABLEAUX

6.5	nom, stœchiométrie et image MEB en vue tiltée des échantillons MOTe.	144
6.4	nom, stœchiométrie et image MEB en vue tiltée des échantillons MOGST.	145
6.6	paramètres de rugosité identifiés par mesure AFM sur une surface MOTe275151	
6.7	valeurs identifiées grâce à l'analyse de particules de surface.	152
6.8	paramètres physiques utilisés pour l'analyse des données expérimentales.	157
6.9	paramètres de rugosité identifiés par mesure AFM sur une surface MOTe275162	
6.10	paramètres physiques utilisés pour l'analyse des données expérimentales [Okada 84, Sunami 70, Schick 11].	163

Liste des symboles

Symboles Grecs

α	Coefficient de dilatation thermique linéaire, $[K^{-1}]$, , page 11
β	Pente de la PSD du profil rugueux Log-Log, , page 153
β_h	Coefficient d'absorption optique, $[m^{-1}]$, , page 77
δ	Fonction de Dirac, , page 77
ϵ	Émissivité d'un matériau, , page 58
ϵ_λ	Indice optique complexe à la longueur d'onde λ , , page 20
κ_λ	Coefficient d'extinction optique à la longueur d'onde λ , , page 20
λ	Longueur d'onde, $[m]$, , page 77
λ_a	Longueur d'onde moyenne du profil $[\mu m]$, , page 150
$\mu(f)$	Logueur de pénétration de l'onde thermique de fréquence f , $[m]$. , page 108
ν	Coefficient de Poisson, , page 34
ν_l	Vitesse du son longitudinale, $[m\ s^{-1}]$, , page 11
ν_t	Vitesse du son transverse, $[m\ s^{-1}]$, , page 11
$\bar{\psi}$	Flux (Hankel), $[W\ s]$, , page 80
$\bar{\theta}$	Température (Hankel), $[K\ s\ m^2]$, , page 80
ϕ	Flux, $[Wm^{-2}]$, , page 59
ψ	Flux (Laplace), $[W\ m^{-2}\ s^{-1}]$, , page 79
ρ	Masse volumique, $[kg\ m^{-3}]$, , page 11
σ	Conductivité électrique, $[Ohm^{-1}m^{-1}]$, , page 42
σ	Constante de Stephan-Boltzmann, $[Wm^{-2}K^{-4}]$, , page 58
τ	Résolution temporelle du dispositif de mesure, $[s]$, , page 57

τ_{cry}	Temps de cristallisation, $[s]$, , page 36
θ_c	Angle critique de réflexion totale, $[^\circ]$, , page 52
θ	Température (Laplace), $[K\ s]$, , page 79
Θ_D	Température de Debye, $[K]$, , page 11
θ_i	Température du mode acoustique, $[K]$, , page 32
φ	Flux, $[W\ m^{-2}]$, , page 78
ζ	Exposant de rugosité fractal <i>self-affine</i> , , page 116
ζ	Exposant fractal ou de Hurst, , page 153

Indices et Exposants

d	Dépôt, , page 61
s	Substrat, , page 77
t	Transducteur, , page 77
l	Liquide, , page 42
s	Solide, , page 42

Symboles Mathématiques

α	Variable de Hankel, , page 80
$F_j[]$	Opérateur de transformation à la Fourier, , page 110
$\Im[]$	Partie imaginaire d'un nombre complexe, , page 109
$\mathbb{C}$	Ensemble des nombres complexes, , page 109
$\mathbb{R}$	Ensemble des nombres réels, , page 110
$\mathbf{a}$	Vecteur des paramètres, , page 120
$\mathbf{V}$	Vecteur de l'algorithme de Gaver-Stehfest, , page 83
$\mathcal{L}$	Transformée de Laplace, , page 79
Ω	Fonction de transformation conforme, page 109
$\Re[]$	Partie réel d'un nombre complexe, , page 109
A_i, B_i, C_i, D_i	Coefficients du quadripole thermique de la couche i , , page 87
J_n	Transformée de Bessel de première espèce d'ordre 0, , page 80
S_β	Sensibilité de la phase au paramètre β , , page 99
V_i	Éléments de $\mathbf{V}$, , page 83

Symboles Romains

k	Fréquence spatiale, $[nm^{-1}]$, , page 153
$\hbar$	Constante de Plank réduite, $[J\ s]$, , page 32
$\overline{Q}$	Terme source, $[W\ m^{-3}]$, page 80
$\overline{X}$	Terme source, $[W\ m^{-3}]$, , page 88
$\overline{Y}$	Terme source, $[W\ K^{-1}]$, , page 88
$\tilde{e}_f$	Epaisseur équivalente du matériau fondu, $[m]$, , page 106
C_p	Capacité thermique à pression constante, $[J\ K^{-1}\ kg^{-1}]$, , page 11
c_p	Chaleur spécifique massique du matériau, $[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$, , page 77
E	Module de Young, $[GPa]$, , page 11
E_g	Energie de bande interdite, <i>band gap energy</i> , $[eV]$, , page 11
f	Fréquence, $[Hz]$, , page 57
h	Coefficient d'échange convectif, $[W\ m^{-2}\ K^{-1}]$, , page 78
I_0	Energie du faisceau, $[J]$, , page 77
k	Conductivité thermique, $[W\ K^{-1}\ m^{-1}]$, , page 11
k	Constant diélectrique, , page 27
k_B	Constante de Boltzmann, $[m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}]$, , page 32
k_{sr}	Composante radiale de k du substrat, $[W\ K^{-1}\ m^{-1}]$, , page 77
k_{sz}	Composante dans la direction z de k du substrat, $[W\ K^{-1}\ m^{-1}]$, . . , page 77
l	Longueur caractéristique de diffusion, $[m]$, , page 57
L_{max}	Périodicité de rugosité suivant x , $[m]$, , page 108
M	Emittance, $[Wm^{-2}]$, , page 58
N	Densité atomique, $[m^{-3}]$, , page 11
n	Densité atomique, $[m^{-3}]$, , page 32
n	Nombre des porteurs libres $[m^{-3}]$, , page 24
n_λ	Indice de réfraction optique à la longueur d'onde λ , , page 20
q	Terme source, $[W\ m^3]$, , page 77
R	Coefficient de Hall, $[cm^3\ coulomb^{-1}]$, , page 45
r	Rayon, $[m]$, , page 77

r	Résistivité électrique, [$Ohm\ m$], , page 11
r_0	Rayon de la tache laser, [m], , page 60
R_a	Rugosité moyenne [nm], , page 150
R_c	Resistance thermique de contact [$K\ m^2\ W^{-1}$], , page 126
R_{ds}	Résistance thermique de contact dépôt/substrat, [$K\ m^2\ W^{-1}$],... , page 61
R_{dt}	Résistance thermique de contact dépôt/transducteur, [$K\ m^2\ W^{-1}$], page 61
R_e	Rayon de l'échantillon, [m], , page 77
r_f	Rayon réel d'une bulle fondue, [m], , page 106
R_i	Resistance thermique d'interface [$K\ m^2\ W^{-1}$], , page 126
R_j	Résistance thermique de contacte (multi-couches), [$K\ m^2\ W^{-1}$],. , page 19
r_m	Rayon de mesure, [m], , page 60
R_q	Rugosité RMS [nm], , page 150
R_{sm}	Largeur moyenne à la ligne centrale [nm], , page 150
R_{th}	Résistance thermique globale, [$K\ m^2\ W^{-1}$], , page 61
t	Temps, [s], , page 13
T_λ	Transmittivité à la longueur d'onde λ , , page 77
T_Θ	Température de Debye, [K], , page 34
$T_{a \rightarrow c}$	Température de transition amorphe/cristallin, [$^{\circ}C$], , page 37
T_f	Température de fusion, [$^{\circ}C$], , page 25
T_x	Température de cristallisation, [$^{\circ}C$], , page 36
Y	Module de Young, [GPa], , page 25
z	Coordonnée normale à la surface, [m], , page 60
A	Amplitude moyenne d'un profil rugueux, [m], , page 114
a	Diffusivité thermique, [$m^2\ s^{-1}$], , page 108
e	Épaisseur, [m], , page 61
Z	Impédance thermique, [$K\ m^2\ W^{-1}$], , page 87
A	Amplitude, , page 59
d	Distance moyenne entre deux hémisphères fondus, [m], , page 106
H	Off-set thermique, [m] , page 108

p	Variable de Laplace, $[s^{-1}]$, , page 79
Q	Terme source (Laplace), $[W\ m^{-3}]$, , page 79
S	Signal, , page 59
Z	Fonction zeta de Riemann, , page 116

Abréviations

cfc	cubique à faces centrées	11
hcp	hexagonal close-packed structure	12
ALD	Atomic Layer Deposition	24
AFM	Atomic Force Microscopy	149
CMOS	Complementary metal oxide semi-conductor	24
CVD	Chemical Vapor Deposition	11
DFT	Density Functional Theory	30
DM	Dynamique Moléculaire	34
DMM	Diffuse Mismatch Model	21
DSP	Densité Spectrale de Puissance	153
EBPVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition	48
GST	$Ge_2Sb_2Te_5$	11
MDM	Materials and Devices for Microelectronics	48
MEB	Microscope Electronique à Balayage	49
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition	37
MOGST	GST par MOCVD	37
MOS	Metal-Oxide-Silicium	26
MOTe	Te par MOCVD	37
PCM	Phase Change Material	8
PCRAM	Phase Change RAM	10
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	25
PSD	Power Spectral Density	186
PTR	Photo-Thermal Radiometry	17
PVD	Physical Vapor Deposition	32
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire	30
RPT	Radiométrie Photo-Thermique	17
RTP	Rapid Thermal Process	128
RTC	Résistance Thermique de Contact	13
RTH	Résistance Thermique	126

TDTR	Time Domain Thermo-Reflectance	17
TMA	Trimethyl-Aluminium	51
TR	Thermo-Réfectométrie	17
XRD	X Ray Diffraction	129
XRF	X-ray fluorescence	143
XRR	X Ray Reflectivity	51

Introduction Générale

Cadre général et objectifs

L'étude des propriétés thermiques des couches minces est un problème d'actualité. La compréhension des phénomènes de transfert thermique aux différentes échelles permet d'une part l'optimisation de la structure des matériaux déposés en couche mince en fonction des propriétés et des caractéristiques recherchées, d'autre part d'accroître les performances de nombreux systèmes notamment les matériaux ou assemblages électroniques et optoélectroniques de puissance, les systèmes de détection infrarouge et commutateurs optiques, les barrières thermiques des chambres de combustion et composants pyrotechniques, ou encore, les matériaux de stockage de l'information etc.

Parmi les exemples précédemment cités, les composés chalcogénures¹ sont utilisés comme éléments de stockage dans les DVD réinscriptibles et les nouvelles générations de mémoires à semi-conducteurs non-volatiles (mémoires à changement de phase).

La forte variation des propriétés électriques, thermiques et optiques des chalcogénures, comme l'alliage ternaire $Ge_2Sb_2Te_5$, en fonction de leur structure (phases amorphe et cristallines) en fait des matériaux adaptés aux applications visées. En effet, ces matériaux présentent une importante variation de certaines propriétés physiques lors du passage d'un état amorphe (pas d'ordre atomique à longue distance) à un état cristallin (état organisé).

Le projet ANRT de collaboration entre le laboratoire TREFLE et le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, financé par la bourse CIFRE n° 67/2008, consistait en le développement d'un banc de référence métrologique pour la mesure de la conductivité thermique de couches minces sur une gamme de températures comprise entre la température ambiante et 1200°C. Ces travaux se sont déroulés dans le cadre du programme scientifique de recherche « Métrologie Française » au cours duquel l'évaluation des performances du banc expérimental et sa caractérisation métrologique ont été conduites pour en faire une installation de référence.

Mon travail de thèse s'inscrit dans cette problématique de mesure des propriétés thermiques de couche mince à haute température. Plus précisément, il s'oriente sur la caractérisation thermique d'alliages chalcogénures à l'état liquide. L'étude d'un alliage à base de tellure à l'état liquide dans les mêmes conditions opérationnelles que pour une cellule

1. contenant un élément de la famille des chalcogènes comme le Te, le S, Se par exemple.

mémoire nécessite l'emprisonnement des structures possédant des volumes de l'ordre du pLitre dans une matrice résistante aux contraintes à haute température.

Les objectifs de ce travail consistent tout d'abord à comprendre et à modéliser les phénomènes physiques liés au transfert de chaleur à l'échelle nanométrique au sein de structures hétérogènes puis à concevoir et évaluer les dispositifs adaptés à ce type de métrologie thermique. Les propriétés thermophysiques des couches et des interfaces entre les éléments du dispositif conçu sont ensuite mesurées. Enfin, ces mêmes propriétés sont étudiées pour un alliage chalcogénure sur une gamme de températures étendue (en-deça et au-delà de sa température de fusion).

Contributions

Ces travaux de thèse nécessitaient au préalable l'élaboration d'un état de l'art approfondi car ces matériaux sont étudiés dans des domaines et pour des applications très variés mais ne le sont jamais à l'état liquide (du point de vue thermique), intérêt principal et innovant de nos travaux. Ainsi, il fallait balayer un large éventail de travaux et de résultats de recherche afin de bien cerner l'ensemble des propriétés et fonctionnalités dont on dispose et de concevoir un dispositif adapté à la caractérisation de ces matériaux à l'état liquide. Les modèles existants pour ce type de matériau dans la littérature supposent les surfaces de ces matériaux à l'état solide planes ce qui n'est pas envisageable dans notre cas. Nous avons donc dû considérer l'état de surface tant aux niveaux théorique et numérique, qu'expérimental. Une cellule innovante d'emprisonnement du liquide, de l'alumine amorphe déposé par technique Atomic Layer Déposition (ALD), a été conçue et mise en place. Le dépôt d'alumine amorphe par cette technique est relativement récent et n'avaient pas non plus fait l'objet de caractérisation thermique lorsque la déposition de l'oxyde est menée à basse température.

Nous avons donc apporté plusieurs contributions originales lors de cette thèse : la caractérisation thermique de matériaux déposés en couche mince à l'état liquide, la conception d'une matrice d'emprisonnement à partir d'un procédé de déposition récent, encore peu connu (alumine amorphe déposé par technique ALD) et sa caractérisation thermique, enfin nous avons caractérisé thermiquement l'ensemble sachant que, partant de zéro, de nombreuses perspectives sont encore à envisager.

Organisation de la thèse

La première partie de la thèse permet de positionner nos travaux dans un contexte scientifique global. Tout d'abord, un état de l'art approfondi est réalisé afin de bien définir les matériaux adaptés à notre application, les études théoriques, numériques et expérimentales déjà réalisées afin de définir le contexte dans lequel s'intègre cette thèse et délimiter notre champ d'étude ainsi que nos objectifs. De plus, une attention particulière est portée à la description du banc expérimental, à son utilisation dans le cadre de notre étude ainsi qu'aux matériaux que l'on a testés grâce à ce banc.

La seconde partie est consacrée à la présentation de notre modèle et à son adaptation à une surface rugueuse.

La dernière partie de la thèse est dédiée à la validation expérimentale des résultats numériques et à la caractérisation thermique des différents matériaux étudiés.

Enfin, des annexes sont à disposition pour d'éventuelles informations complémentaires concernant la rugosité des matériaux étudiés, leur structure fractale ou encore l'intégralité des ajustements entre les modèles et les mesures expérimentales leur correspondant obtenus par application de méthodes inverses.

Introduction

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. » "

(Henri Poincaré)

Chapitre 1

Présentation de la problématique générale et de l'état de l'art

Une brève description de l'état de l'art constituant le domaine microélectronique de la technologie de mémorisation des données informatiques est donnée en ouverture de ce chapitre. La technologie de mémorisation par changement de phase structurelle est ainsi décrite. La caractérisation thermique à l'échelle nanométrique de ce type de matériau constitue l'objet de cette thèse, ainsi l'intérêt porté sur cette analyse est expliqué en conclusion de ce chapitre.

1.1 Contexte industriel et académique

La récente prolifération des appareils de communication portables ou des équipements pour le stockage des données est fortement liée au développement que la technologie de mémorisation a vécu pendant ces dernières années (figure 1.1.1). Les mémoires non-volatiles à semi-conducteur à l'état solide sont parmi les candidats les plus prometteurs pour répondre à cette demande de supports de grande capacité de stockage, de grande vitesse d'exploitation et de faible consommation d'énergie. La technologie majoritairement utilisée à l'heure actuelle est celle basée sur la rétention de la charge électrique : la technologie FLASH NOR and NAND [Pavan 97]. Cependant le développement futur de cette technologie est fortement discuté à cause des limites physiques devenues désormais incontournables. Principalement dans le but d'augmenter la capacité de stockage d'informations par unité de surface la taille de la cellule de mémoire a été progressivement réduite, l'épaisseur de l'oxyde d'isolation entre la zone de stockage de la charge électrique et le transistor de contrôle (nommé oxyde de grille) est désormais de l'ordre du nanomètre, la rétention de la charge électrique et donc de l'information binaire enregistrée risque de ne plus être assurée [Baldi 06]. Parmi les possibles technologies étudiées pour remplacer la technologie FLASH, celle basée sur le changement de phase structurelle d'un matériau de la classe des chalcogènes est la plus développée [Wuttig 05].

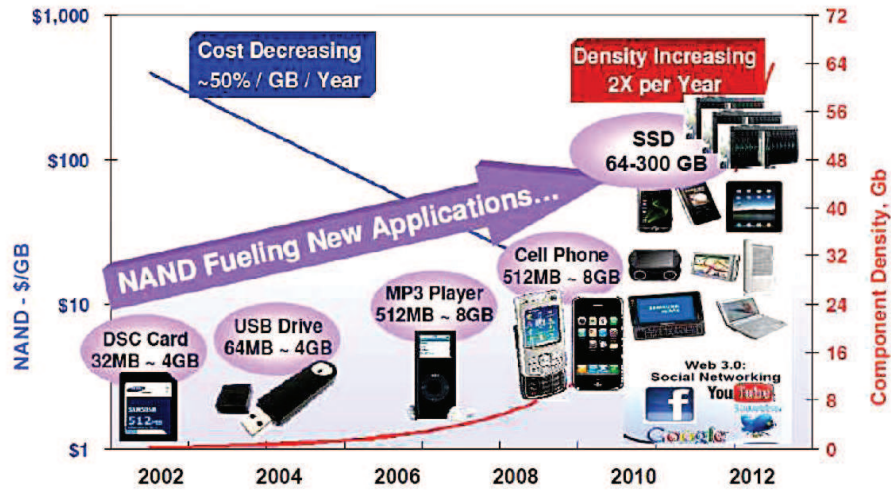


FIGURE 1.1.1: évolution financière et technologique du marché des équipements électroniques en fonction de l'évolution de la technologie de stockage (source *Micron technology*).

Avec cette technologie le stockage de l'information est réalisé à travers des changements d'états structurel du matériau de mémorisation, changements pilotés par des impulsions thermiques. L'idée d'exploiter un tel phénomène afin de construire un dispositif de mémorisation binaire n'est pas d'aujourd'hui, un premier prototype avait déjà été proposé en 1970 [Neale 70]. Cependant c'est seulement grâce aux progrès récents de l'ingénierie des matériaux que ce type de technologie est devenue réellement intéressante et concurrentielle par rapport à celle basée sur le stockage de la charge électrique [Baldi 04]. Ainsi les dernières années ont vu le nombre de publications¹, concernant les matériaux chalcogénure pour mémoires à changement de phase croître très rapidement. Voir par exemple la courbe de figure 1.1.2, d'après [Wong 10].

Sur le tableau 1.1 nous reportons les références de quelques articles de recherche les plus cités d'après la fondation *Thomson Reuters*. Cette étude est basée sur l'utilisation d'indicateurs statistiques² qui permettent de déterminer le front de recherche avec la plus grande augmentation parmi 22 domaines absolus. La taille d'un front de recherche est déterminée par le nombre de publications qu'il contient. La recherche sur les matériaux à changement de phase pour mémoires électroniques (domaine de la Physique) a

1. Le nombre de publication est obtenu utilisant le moteur de recherche du portail IEEE Explore et des opérateur booléens du type : <phase> + <change> + <memory>, ou <PCM>, ou <PCRAM> etc.... Phase Change Material (PCM).

2. Depuis le site officielle : « *Essential Science IndicatorsSM from Thomson Reuters is a compilation of statistical information (publication, citation, and cites-per-paper counts) for scientists, institutions, countries, and journals. It is based on 10 years of Thomson Reuters data. Essential Science Indicators works using counting methods for articles and citations, time periods for counts, types of items counted, journals included, citation thresholds, name conflation, name variations, and rank orderings.* ».

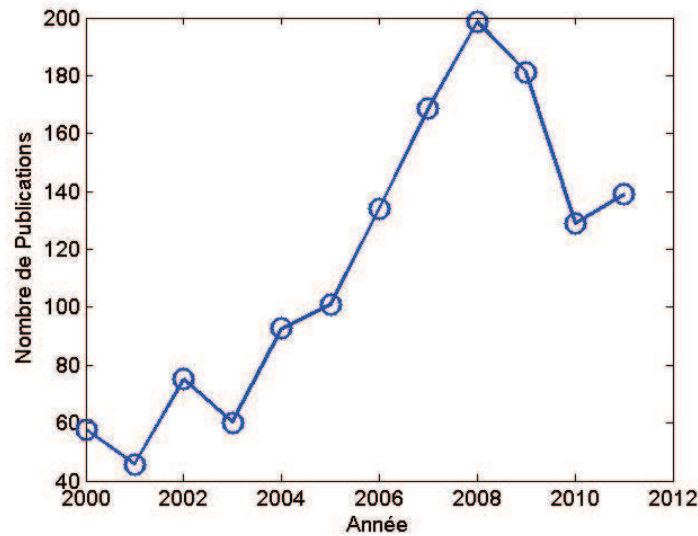


FIGURE 1.1.2: nombre de publications concernant les alliages chalcogénure pour la technologie de mémorisation des données sur la période 2000-2011.

été sélectionné en Mars 2010. Il est intéressant remarquer qu'au même temps où l'article de *Kolobov* porte sur une étude des phénomènes physiques à la base du changement de phase solide ultra-rapide et de sa possible interprétation, l'article de *Pirovano* porte sur la description des caractéristiques techniques d'un dispositif de mémorisation microélectronique à changement de phase. Donc l'étude des matériaux à changement de phase s'avère être très important du point de vue purement académique ainsi que du point de vue industriel.

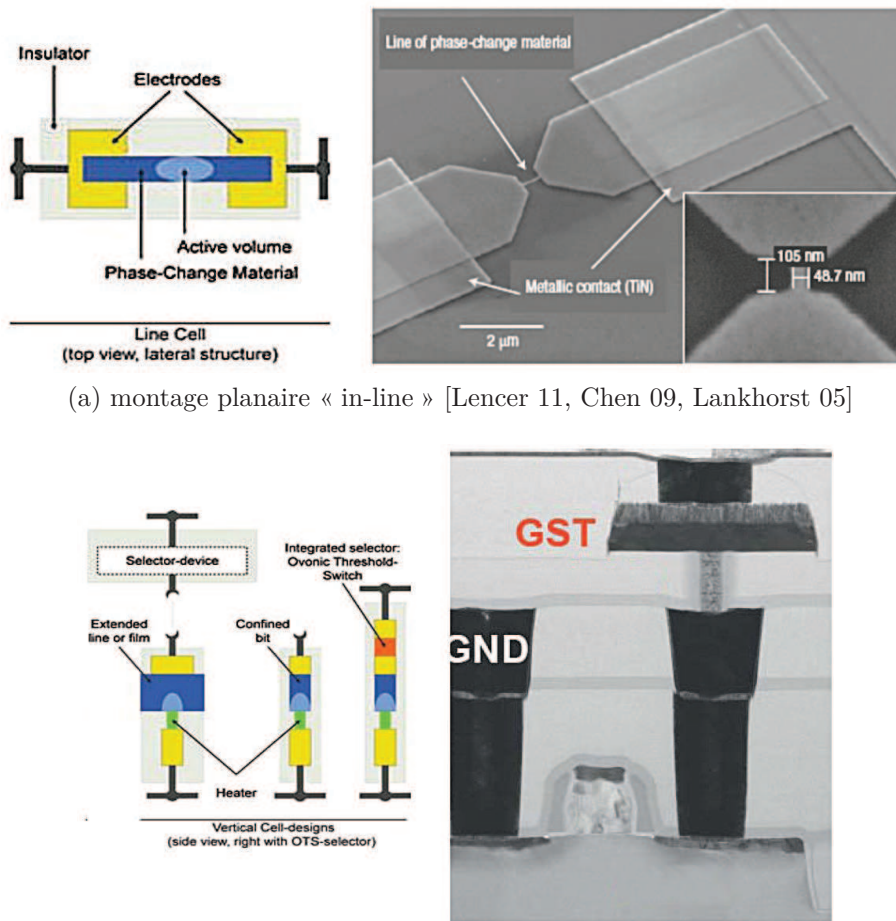
TABEAU 1.1: publication les plus citées concernant le Ge-Sb-Te pour PCRAM

Auteur	Nombre de citations (début 2012)	Référence
Kolobov	416	[Kolobov 04]
Lankhorst	408	[Lankhorst 05]
Wuttig	372	[Wuttig 07]
Pirovano	126	[Pirovano 05]

1.2 Fonctionnement d'une mémoire à changement de phase

Les mémoires du type à changement de phase, en anglais Phase Change RAM (PCRAM) utilisent les variations de propriétés électriques d'alliage chalcogène autour de la transition solide amorphe vers solide cristallin. Ainsi, en compartimentant cet alliage, on crée un système de stockage de l'information permettant la lecture et l'écriture d'un bit.

1.2.1 Architecture



(b) montage verticale [Lencer 11, Bez 08]

FIGURE 1.2.1: Schéma simplifié et exemple réel d'une compartimentation PCRAM.

La structure des compartiments est relativement simple. Le matériau à changement de phase est confiné entre deux électrodes métalliques. Un élément chauffant permet la

transition amorphe vers cristallin. Enfin, chaque compartiment est isolé thermiquement et électriquement de son voisin par un matériau diélectrique. La figure 1.2.1 montre des représentations schématisques caractéristiques de cet assemblage. Les compartiments schématisés ci-dessus sont placés sur une ligne de transistor. Les matériaux constitutifs d'une cellule de mémoire PCRAM doivent être particulièrement adaptés aux conditions de fonctionnement du dispositif. Ainsi le diélectrique doit être un bon isolant thermique et électrique car les transferts de chaleur entre cellules sont possibles et conduisent donc à une interférence non désirée entre cellules voisines [Bez 08]. L'élément chauffant doit présenter lui aussi des propriétés adéquates en terme de résistivité (conducteur thermiquement et résistif électriquement). Enfin, ces cellules devant fonctionner à haute température avec des matériaux actifs, tous ces composants doivent être inertes et ne pas interagir chimiquement.

Propriétés physique de l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

L'alliage solide $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) peut être déposé amorphe par technique de pulvérisation ou cristallin par technique chimique, Chemical Vapor Deposition (CVD). Chauffé, il présente une première transition amorphe vers un système cristallin cubique à faces centrées (cfc) vers 130°C . Ce dernier a une structure type NaCl (voir figure 1.2.2a). Les atomes de Tellure constituent le réseau *cfc* (site (4a)), tandis que les atomes d'antimoine et de germanium alternent avec des espaces vacants (site (4b)) l'occupation des sites octaédriques. Ces sites cristallins non occupés favorisent le déplacement rapides des atomes plus légers pendant les transitions de phase et permettent aussi d'insérer des éléments dopants le GST afin d'en modifier de façon contrôlée les propriétés physiques.

Cette phase cristalline est cependant métastable. La phase cristalline stable est un système hexagonal compact, aussi la transition *cfc* $\rightarrow$ *hcp* se produit-elle aux alentours de 350°C (voir figure 1.2.2b. Enfin, le point de fusion du GST est situé aux alentours de

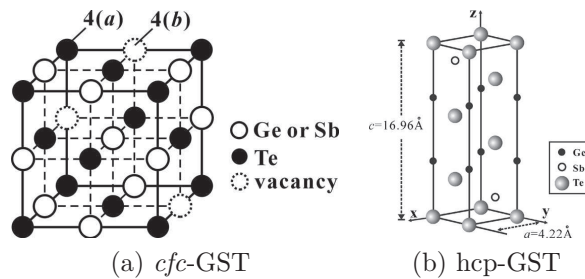


FIGURE 1.2.2: maille élémentaires des phases cristallines du GST.

600°C . A l'état macroscopique cela se traduit par des changements de densité lors de ces transitions de phases. Ainsi, à partir de la connaissance des paramètres de maille obtenus par XRR et XRD et des masses de chaque atome, on détermine $\rho = 5870 \text{ kg m}^{-3}$ pour la phase amorphe, $\rho = 6270 \text{ kg m}^{-3}$ pour la phase cristalline *cfc* et $\rho = 6390 \text{ kg m}^{-3}$ pour la

phase cristalline hexagonal compacte, en anglais hexagonal close-packed structure (hcp). Un résumé des propriétés physiques de l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est donné au tableau 1.2.

TABLEAU 1.2: propriétés physiques des phase amorphe et cristallines du GST, d'après [Schick 11].

phase		amorphe	cfc	hcp
C_p	$[\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}]$	218	205	201
Température		jusqu'à 130°C	jusqu'à 320°C	jusqu'à 630°C
ρ	$[\text{kg m}^{-3}]$	5870	6270	6390
r	$[\text{Ohm} \cdot \text{cm}]$	$\approx 10^2$	$\approx 10^{-2}$	$\approx 10^{-3}$
α	$[10^{-6} \text{K}^{-1}]$	13,3	17,4	17,4
ν_l	$[\text{m s}^{-1}]$	2250	3190	3300
ν_t	$[\text{m s}^{-1}]$	1350	1914	1980
E	$[\text{GPa}]$	36,8	29,5	29,5
k	$[\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}]$	$\approx 0,2$	0,5-1	1,3-2
E_g	$[\text{eV}]$	$\approx 0,74$	$\approx 0,5$	$\approx 0,5$
taille de grain	$[\times 10^{-9} \text{m}]$	-	10-30	200
Θ_D	$[\text{K}]$	136	197	198
paramètres de maille	$\begin{bmatrix} \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{bmatrix}$	-	6	4,2 - 17
N	$[\text{m}^{-3}]$	$3,09 \cdot 10^{28}$	$3,32 \cdot 10^{28}$	$3,06 \cdot 10^{28}$
Réflectivité visible(%)		45	45	45

1.2.2 Principe de fonctionnement

Les alliages déposés dans les compartiments des mémoires PCRAM sont électriquement isolants en phase amorphe et conducteurs en phase cristalline [Lankhorst 05]. Ainsi, la lecture du bit se fait en appliquant un courant de lecture d'environ une dizaine de μA pour une centaine de mV, entre les deux électrodes métalliques. Si le courant passe, la lecture indique "1", si le courant ne passe pas, la lecture indique "0". A l'état amorphe, l'alliage chalcogène est isolant électriquement. Aussi en appliquant un chauffage, la transition du système est dirigée vers une phase cristalline plus stable. Le matériau devient alors conducteur électrique.

La valeur de la résistance électrique liée au passage d'un courant électrique commande ainsi la lecture du bit. Concernant l'écriture, elle se fait par changement de phase en faisant circuler dans le matériau de l'électrode chauffante, un courant électrique, qui par effet joule entraîne un échauffement suffisant pour engendrer un changement important de la résistivité électrique du matériau à changement de phase. On a représenté en figure 1.2.3 le procédé d'écriture des matériaux à changement de phase. L'intensité et la durée

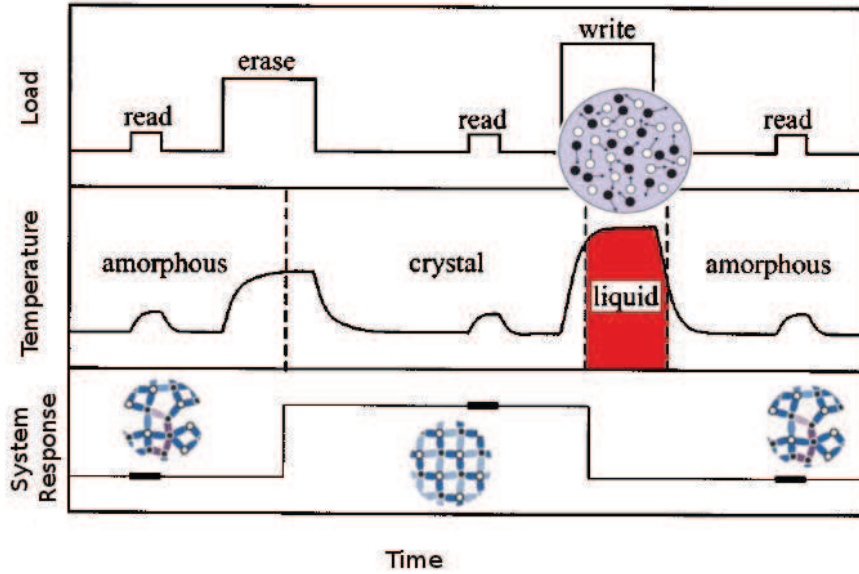


FIGURE 1.2.3: processus d'écriture du bit sur une PRAM [Wuttig 05]

de l'impulsion d'écriture (une impulsion laser dans le cas des DVD ou une impulsion de courant dans le cas des PCRAM) commande le chauffage et le type de changement souhaité. Ainsi, le passage à l'état cristallin se fait en imposant une température d'environ 400°C sur une longue durée ($t_{\text{erase}} = 10^2 - 10^3$ ns) de manière à ce que l'énergie soit suffisante pour cristalliser le matériau amorphe tout en restant en dessous de la température de fusion. A contrario, le processus de « amorphisation » se fait obligatoirement en repassant à l'état liquide par un pulse intense ($T=630^{\circ}\text{C}$) et bref ($t_{\text{write}} = 10 - 10^2$ ns), ce qui provoque une transition vitreuse liquide vers solide amorphe [Bez 09].

Importance de la caractérisation thermique

Les mémoires à changement de phase sont ainsi conduites à fonctionner à des températures de l'ordre de 600°C . La prise en compte des transferts thermiques est essentielle pour le dimensionnement du dispositif. Comme démontré par les travaux de thèse menés par *Vincent Schick*, une bonne connaissance des propriétés thermiques à l'échelle nanométrique est nécessaire sur toute la plage de températures de fonctionnement et pour tous les arrangements cristallins [Schick 11]. La littérature fournit plusieurs études ayant pour objet la métrologie thermique des dépôts submicrométriques de GST. Plusieurs méthodes sont envisageables pour déterminer la conductivité thermique du GST sous forme de couche mince (voir chapitre 2).

L'étude thermique des interfaces révèle que la valeur de la Résistance Thermique de Contact (RTC) est non négligeable par rapport aux résistances thermiques de couches de matériaux. Une récente étude en thermorélectométrie suggère des valeurs de RTC

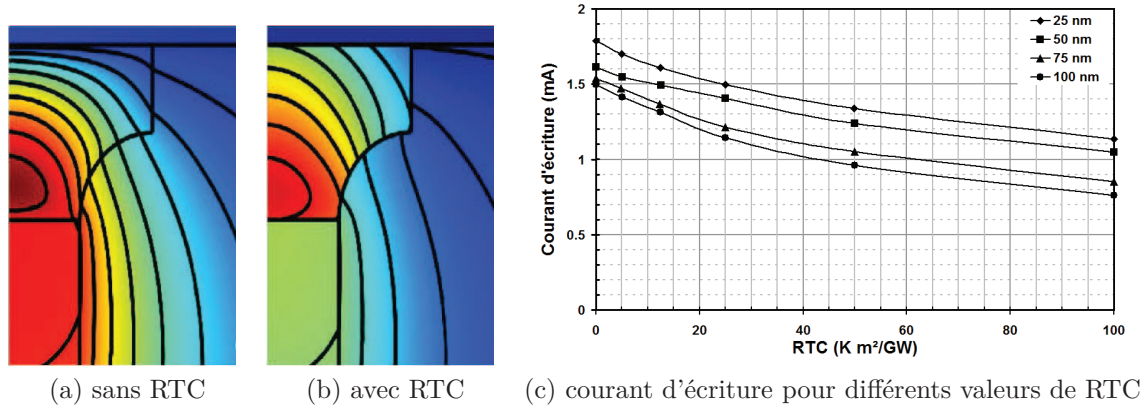


FIGURE 1.2.4: simulation thermique d'une cellule PCRAM pendant le processus d'écriture [Reifenberg 08].

pour le contact GST/Si de l'ordre de 10^{-7} et 10^{-8} K m²W⁻¹ respectivement pour le GST amorphe et le GST *hcp* [Reifenberg 08]. Il est intéressant de noter que les ordres de grandeur des résistances thermiques d'interface référencées dans la littérature ($\approx 10^{-7}$ K m²W⁻¹) sont équivalents à un dépôt de *hcp*-GST d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres. Nous avons ainsi mesuré des RTC $> 10^{-7}$ K m² W⁻¹ à l'interface entre l'alumine et le GST [Schick 11].

Cette résistance aux interfaces joue cependant un rôle très important, notamment dans le comportement thermique de la mémoire lors des cycles d'écriture. En effet les interfaces, selon leur résistivité, peuvent se comporter comme une résistance thermique supplémentaire (voir figure 1.2.4) et influencer enfin les propriétés électriques de la cellule. La figure 1.2.4c présente le résultat d'une simulation du comportement électrique d'un compartiment PCRAM lors d'un cycle d'écriture en utilisant la méthode des éléments finis. Il apparaît ainsi que le courant nécessaire pour faire changer de phase le GST dans la mémoire diminue fortement avec l'augmentation de RTC (celle-ci s'accompagnant d'une valeur de résistance électrique plus importante) [Reifenberg 07]. On observe néanmoins un résultat inattendu : une augmentation de la résistance de contact conduit à une diminution de la puissance de chauffage nécessaire à « programmer » la cellule de mémoire. L'ignorance de ce paramètre peut ainsi entraîner des phénomènes de surchauffe des compartiments. La métrologie thermique des interfaces est donc primordiale pour la maîtrise du comportement thermique d'une cellule PCRAM.

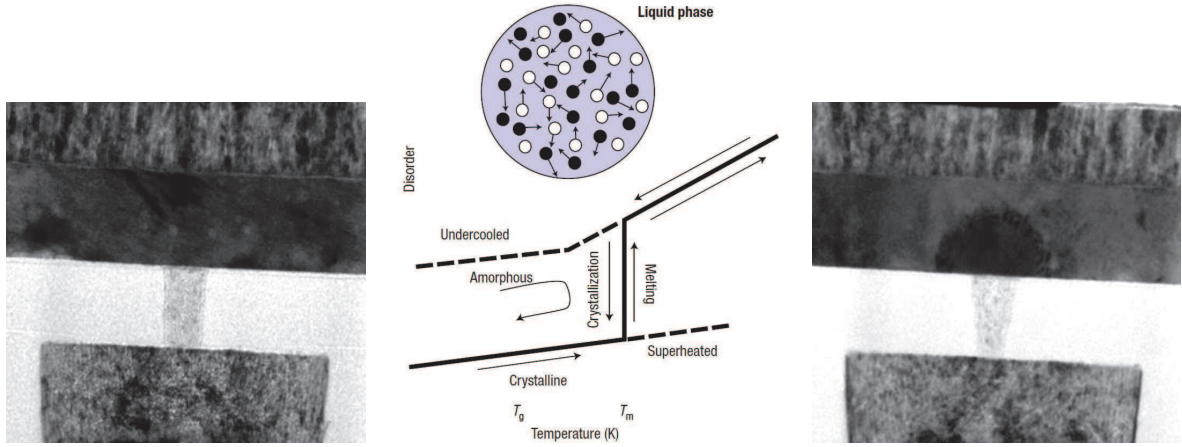


FIGURE 1.3.1: programmation d'une cellule de mémoire PCRAM. Processus $c \rightarrow a$ via la fusion et le refroidissement ultra-rapide du chalcogénure [Breitwisch 08, Wuttig 07].

1.3 Nécessité de caractériser le matériau en phase fondue

L'état liquide du matériau GST n'est pas étudié avec la même intensité que la phase solide [Raty 02, Kolobov 09, Akola 08b, Akola 11]. En effet ils n'existe pas, à notre connaissance, beaucoup d'études scientifiques traitant des propriétés électroniques, optiques et thermiques de ces matériaux fondus. Cependant, le passage à la phase vitreuse des matériaux chalcogénures est strictement dépendante de la phase liquide précurseur, voir la figure 1.3.1. Les propriétés physiques de la phase amorphe sont souvent associées à la phase liquide, par exemple l'indice de réfraction du GST amorphe est associé à la phase liquide [Peng 97]. Cependant, d'après l'étude de *Akola* ces deux phases possèdent certaines différences [Akola 08a]. Le paramètre d'ordre local³ pour le GST liquide à 900 K est typique d'un matériau qui garde encore un certain niveau d'ordre dans la succession cristalline (A-B-A-B, où A=Ge ou Sb et B=Te). Au contraire le paramètre d'ordre local du GST amorphe est plutôt représentatif d'un matériau complètement amorphe.

L'étude des propriétés thermiques des chalcogènes à l'état fondu dévient primordial si l'on considère que la dimension typique de l'élément actif n'est pas plus grande qu'une centaine de nanomètres. La partie qui change de structure possède alors un volume de seulement quelques nanolitres. En fait, nous avons vu dans les sections précédentes

3. L'ordre local dans la structure d'un matériau peut être quantifiée avec un paramètre nommé paramètre d'ordre, α . L'estimation de ce paramètre est basée sur la théorie des liquides binaires. Si la quantité c_j donne les concentrations des espèces atomiques, n_j donne le degré de coordination atomique, alors $\alpha_x = \frac{1-n_{AB}/[c_A c_B (n_A+n_B)]}{1-n_x/[c_A c_B (n_A+n_B)]}$, où $\alpha_x = 1$ signifie complètement ordonné (en terme d'alternance AB) et $\alpha_x = 0$ signifie matériaux complètement amorphe.

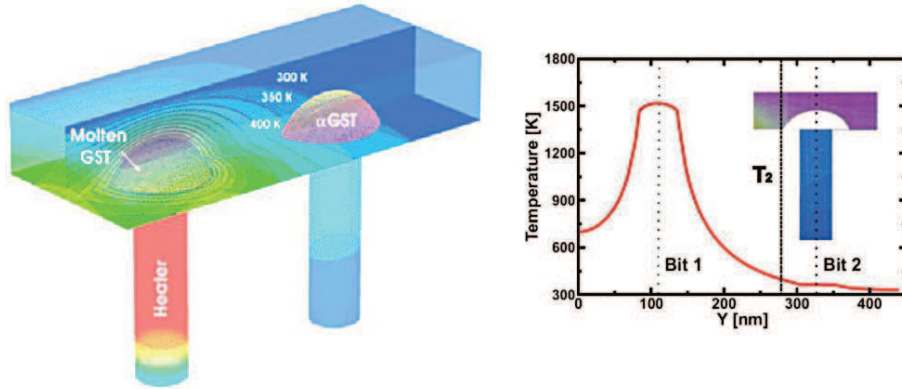


FIGURE 1.3.2: simulation du procédé de réécriture d'une cellule PCRAM [Ielmini 08].

que l'étude par simulation numérique du transport de la chaleur dans ce type de structure est nécessaire afin de concevoir un dispositif fonctionnant de manière fiable sur $10^9 - 10^{12}$ cycles de programmation. Or, ces alliages fondent généralement à des températures d'environ 600°C (voir le chapitre 3), ainsi la programmation via la fusion d'une cellule risque d'influencer (effacer l'information) des cellules voisines comme montré sur la figure 1.3.2. Pour mener ce type de simulation les paramètres physiques caractérisant les éléments du compartiments doivent être connus. De plus, nous avons vu que les propriétés thermiques des interfaces entre les matériaux possèdent la même importance que les propriétés intrinsèques des matériaux eux même. Cependant, les propriétés thermiques des chalcogénures à l'état fondu restent inconnues au même titre que l'influence que l'interface fondu/solide peut avoir sur le transport de la chaleur. Cette ignorance est causée par la difficulté de mener une mesure thermique sur un système à l'échelle nanométrique contenant un matériau qui doit être porté à fusion.

La mesure de l'évolution de la conductivité thermique d'un alliage chalcogénure depuis l'état solide jusqu'à l'état liquide et de l'évolution des propriétés thermiques des interfaces entre le chalcogénure fondu et d'autre matériaux, comme par exemple des isolants, constitue l'objet de cette thèse de doctorat.

Chapitre 2

Travaux réalisés à ce jour

Les mesures présentées dans cette section constituent le point de départ expérimental des travaux décrits dans cette thèse. Ces mesures, essentiellement réalisées par technique de Radiométrie Photo-Thermique (RPT) et par Thermo-Réfectométrie (TR) picoseconde¹, ont été menées par les membres de l'équipe thermocinétique au cours de ces 4 – 5 dernières années et font en particulier l'objet de la thèse réalisée au laboratoire TREFLE par *Vincent Schick* [Schick 11, Battaglia 10b, Battaglia 10a, Schick 10]. Ainsi ce chapitre présente un résumé très succinct de ces travaux et une analyse de la possibilité d'utiliser ces techniques pour la caractérisation thermique des matériaux fondus à haute température et à l'échelle du micro-litre.

2.1 Caractérisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, SiO_2 et *Stacks* de Ti-TiN-GST par radiométrie photothermique modulée

Sachant que la technique PTR sera décrite largement au chapitre 4, on rappelle ici brièvement qu'elle est basée sur une excitation thermique d'un échantillon sur sa face avant (face où se situe la couche mince) par une source laser dont le flux varie périodiquement dans le temps, et sur la mesure du rayonnement infrarouge émis par cette même face, à l'aide d'un détecteur infrarouge. Les matériaux qui ont été ainsi caractérisés sont les différentes parties d'un compartiment mémoire PCRAM. Nous avons vu que le changement de structure du GST se fait par effet Joule via le contact d'une électrode chauffante, par exemple en nitrure de titane TiN [Bez 08, Ottogalli 04]. Ce matériau possède une bonne conductivité thermique et une bonne résistivité électrique et il est inerte vis-à-vis du GST au moins jusqu'à 400°C [Alberici 04]. Pour une meilleure adhésion du GST à l'électrode, une fine couche de titane de quelques nanomètres est insérée entre l'électrode

1. Dans la suite on utilisera plutôt les abréviations en anglais : Photo-Thermal Radiometry (PTR) et Time Domain Thermo-Reflectance (TDTR)

et le matériau à changement de phase. Elle permet probablement, aussi, de bloquer la migration d'espèces chimiques à travers la structure colonnaire du TiN, phénomène déjà connu dans le contexte de la métallisation de composants microélectroniques [Chen 01]. Finalement les éléments « actifs » de chaque unité de mémoire (le GST et les électrodes de contrôle) sont assemblés et isolés entre eux grâce à des matériaux diélectriques comme par exemple le dioxyde de silicium amorphe. Les configuration multi-couches² suivantes ont été étudiées :

- Si/ SiO_2 _{100 nm}// α – GST
- Si//TiN_{40 nm}/Ti_{4 nm}/cfc-GST_{70 nm}
- Si//TiN_{40 nm}/cfc-GST_{70 nm}

Empilement SiO_2 / GST

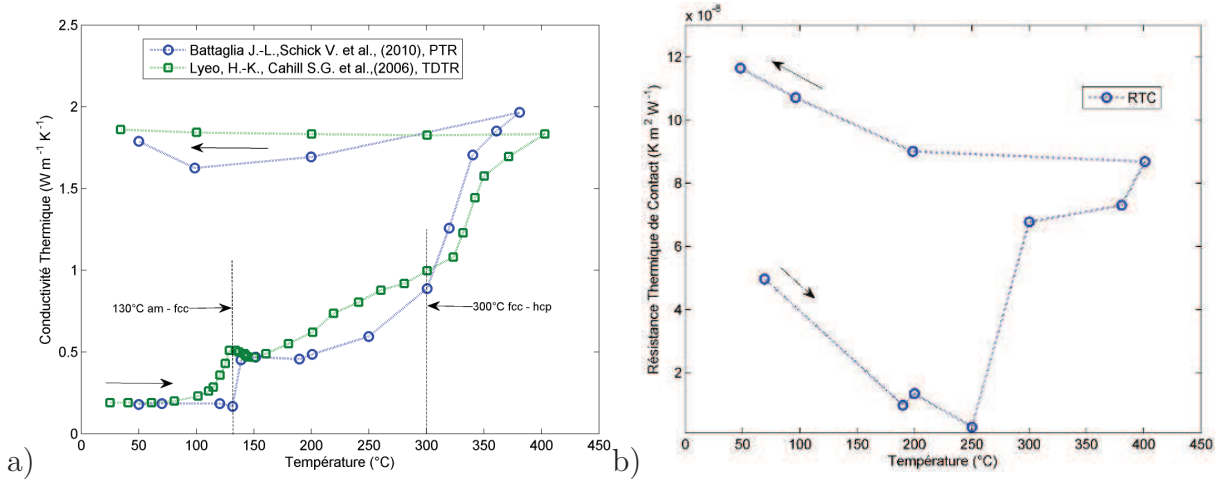


FIGURE 2.1.1: conductivité thermique du GST comparée aux données bibliographiques en a), la résistance thermique de contact du système $SiO_2/GST/Pt$ en b). [Battaglia 10b].

La caractérisation thermique du GST déposé sur du SiO_2 est montrée sur la figure 2.1.1, conjointement à la mesure menée par le groupe de *David Cahill* obtenue par thermoréfectométrie résolue en temps [Lyeo 06]. La conductivité thermique de l'alliage amorphe a été estimée constante à $0,19 W m^{-1} K^{-1}$, celle pour la phase cfc est située entre $0,37$ et $0,91 W m^{-1} K^{-1}$ et pour la phase hexagonale compacte, hcp, entre $1,1$ et $2,45 W m^{-1} K^{-1}$. La conductivité thermique varie très peu lors du recuit, figure 2.1.1-a). Les résultats présentés ici sont conformes à ceux obtenues avec d'autres méthodes (par exemple 3ω , [Lyeo 06, FALLICA 09]), notamment par thermoréfectométrie

2. Nous listons les couches dans l'ordre suivant (depuis gauche à droite) : substrat/dépôt₁/dépôt₂/...

[Reifenberg 07, Lyeo 06]. Il faut remarquer qu'aucune de ces mesures n'a été menée à une température supérieure à 400°C .

Sur la figure 2.1.1-b) sont présentées les valeurs de la RTC du système $\text{SiO}_2/\text{GST}/\text{Pt}$. La valeur de RTC estimée a été considérée comme la somme des résistances aux interfaces GST/Pt et SiO_2/GST . Le contact Si/SiO_2 est négligé car la silice est obtenue par oxydation thermique. La RTC diminue lors du passage en phase cristalline *cfc* (de 5×10^{-8} à $1 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$), puis augmente fortement (de 1×10^{-8} à $9 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$) lors du passage *cfc* vers *hcp* et augmente légèrement avec le recuit. Cette augmentation a été attribuée à l'augmentation de la taille des cristaux de GST lors du changement de phase, augmentation qui engendre une dégradation du contact GST/SiO_2 et GST/Pt . Cette hypothèse a été confirmée par des observation au microscope électronique qui ne sont pas montrées ici. Les valeurs de résistance thermique de contact sont conformes à celles présentées dans la littérature par d'autres techniques [Reifenberg 07, Reifenberg 08, Reifenberg 10].

Empilements $\text{TiN} / \text{Ti} / \text{GST}$ et TiN / GST

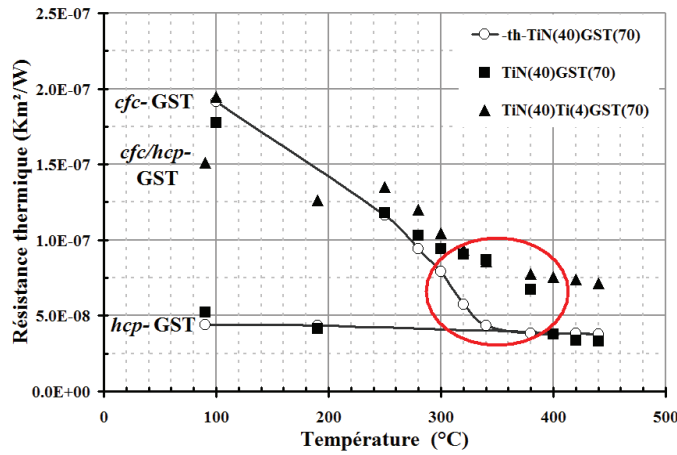


FIGURE 2.1.2: résistance thermique de l'empilement multicouche $\text{GST}/\text{Ti}/\text{TiN}$ mesurée par radiométrie photothermique modulée sur la plage $50\text{--}440^\circ\text{C}$. Résistance thermique simulée du multicouche TiN/GST avec $R_j = 0$, [Schick 11].

Les mesures de résistance thermique présentées en figure 2.1.2 montrent un comportement thermique similaire pour les empilements $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{GST}$ et Ti/GST jusqu'à 300°C et la transition *cfc* $\rightarrow$ *hcp*. A partir de cette température, la résistance thermique de l'ensemble $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{GST}$ varie en suivant le profil de variation de conductivité d'un GST ne réalisant pas la transition *cfc/hcp*, tandis que la résistance thermique de l'ensemble TiN/GST suit le comportement théorique d'un GST effectuant la transition à 300°C .

Cependant entre 300°C et 400°C, la résistance thermique augmente par rapport au calcul théorique (—○— sur la figure 2.1.2). À la vue de ces mesures, les contacts TiN/GST et TiN/Ti/GST sont très bons d'un point de vue thermique car la variation de résistance thermique en fonction de la température de ces ensembles suit celle de la résistance thermique simulée de TiN/GST avec $R_j = 0$. La variation de résistance thermique du système TiN/Ti/GST en fonction de la température est sensiblement proche de celle du *cfc*-GST seul. Les mesures montrent que l'ajout de la couche adhésive de titane empêche la formation de la phase *hcp* (zone entourée sur la figure 2.1.2). L'ajout d'une couche d'adhésion de titane augmente sensiblement la résistance thermique de l'ensemble par rapport à la valeur de TiN/GST au-delà de 300°C et lors du recuit. Cependant, au vu des faibles valeurs d'épaisseurs et de résistances thermiques, il n'est pas possible de distinguer la conductivité thermique de la résistance thermique d'interface.

2.2 Caractérisation de l'interface GST-métal (Al et Au) par thermoréfectométrie picoseconde.

La thermoréfectométrie et l'acoustique picoseconde sont des techniques de caractérisation sans contact des couches minces. Elles sont utilisées pour déterminer respectivement leurs propriétés thermiques et mécaniques. Ces techniques reposent sur le même principe : mesurer la variation de réflectivité d'un échantillon consécutivement à une excitation photothermique ultra-brève (quelques femtoseconde ou picoseconde). Ceci permet l'observation des phénomènes brefs de relaxation thermique et mécanique du réseau atomique à l'échelle nanométrique sur des durées de l'ordre de la picoseconde à la nanoseconde. Les perturbations ainsi engendrées par l'absorption d'une source optique ultra-brève, appelée pompe, entraînent d'une part des phénomènes de dilatation thermique du réseau atomique liés à la propagation d'un flux de chaleur, d'autre part des effets de compression et de dilatation de ce même réseau qui se propagent sous la forme d'une onde acoustique dont la célérité est celle du son dans le matériau. Ces phénomènes se traduisent tous deux par une modification locale des propriétés optiques n_λ et κ_λ , respectivement indice de réfraction et coefficient d'extinction optique du matériau (partie réelle et imaginaire de l'indice optique complexe ϵ_λ). Ces variations locales de propriétés optiques sont mesurées par une autre source optique dite "sonde" non perturbatrice. Celle-ci est réfléchi par l'échantillon excité et ses variations d'intensité lors de la relaxation thermique du matériau permettent d'établir la réponse thermique à une excitation photothermique et d'étudier les phénomènes acoustiques au sein de la matière. Ainsi la mesure de variation relative de l'intensité du faisceau de sonde réfléchi permet d'obtenir le profil en température de la relaxation thermique en réponse à l'excitation « pompe ».

Les échantillons caractérisés par Vincent Schick étaient constitués par une couche métallique déposée sur un alliage de GST d'épaisseur 210 nm. L'or et l'aluminium ont été utilisés comme transducteurs optiques (absorption de l'impulsion d'excitation) et la

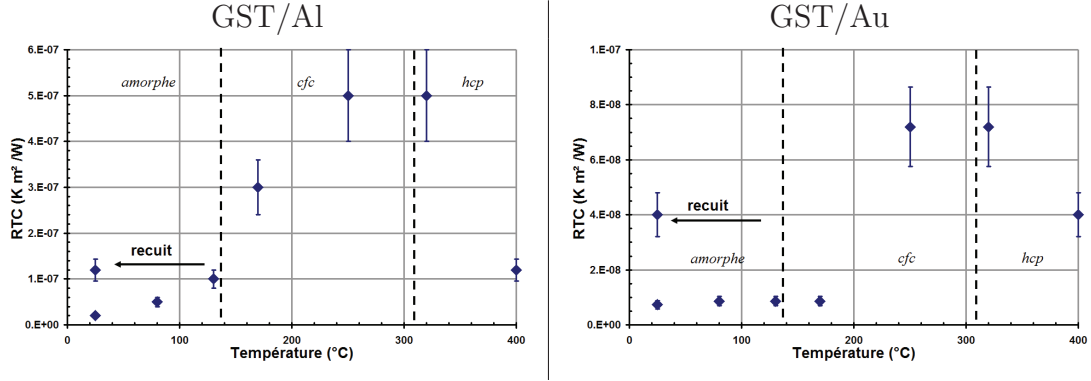


FIGURE 2.2.1: résistance thermique à l'interface GST/Al et GST/Au de 25°C à 400°C mesurée par réflectométrie [Schick 11].

mesure de la résistance de contact entre le métal et le GST a été l'objet de la mesure. En fait, l'échelle temporelle de la technique de thermoréfectométrie est de l'ordre de 0,1 à 1 ns et en terme de profondeur de pénétration de la chaleur dans un échantillon GST cela équivaut à 10-100 nm, l'interface GST/substrat n'est donc pas concernée.

Les résultats des mesures sont montrés sur la figure 2.2.1. Les résistances thermiques à l'interface GST/Al et GST/Au évoluent avec la température. Ces variations apparaissent au changement de phase à 130°C et au-delà de 300°C. La couche de GST de 210 nm d'épaisseur cristallisé *hcp* a une résistance thermique de $1,3 \times 10^{-7} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ pour le cas GST/Al. Ces valeurs élevées suggèrent l'existence d'un phénomène physique à l'interface qui modifie fortement la morphologie de la liaison GST/Al. Ce phénomène a été attribué au décollement de la couche métallique et donc à une couche d'air interstitielle qui se forme sur cette interface. La diminution de la RTC à 400°C pourrait ainsi être due à un collapsus de cette couche. L'évolution de la résistance thermique de contact entre le GST et l'or sur la plage 25- 400°C présente une évolution similaire à celle de la résistance thermique du contact GST/Al, mais avec un ordre de grandeur en dessous, ce qui laisse supposer que le contact GST/Au est meilleur que le contact GST/Al. Notons que pour des interfaces considérées comme "parfaites" un calcul du type Diffuse Mismatch Model (DMM) [Stevens 07], donne une RTC de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-9} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$.

Bilan

La radiométrie photothermique modulée et la thermoréfectométrie sont bien adaptées à la mesure de résistances thermiques de couches minces en phase solide. La radiométrie photothermique notamment est particulièrement adaptée à la caractérisation d'empilements dont la dimension caractéristique est de l'ordre de la centaine de nanomètres. La mesure de la conductivité thermique de l'alliage GST a été obtenue sur la plage

de température de l'ambiante jusqu'à 400°C en même temps que celle de la résistance thermique de contact de l'ensemble de toutes les interfaces. La thermoréfectométrie picoseconde a été utilisée pour effectuer une caractérisation fine de la résistance thermique des résistances de contact des interfaces GST/Or ou GST/Al seules.

Chapitre 3

Matériaux étudiés

La technique de radiométrie photothermique modulée est adaptée à la caractérisation des matériaux déposés en couche mince sur substrat lorsque les propriétés du substrat sont parfaitement connues. Au chapitre 2 de cette thèse nous avons présentés les travaux qui ont été menés par l'équipe thermocinétique afin de mesurer des propriétés thermiques d'une couche mince de $Ge_2Sb_2Te_5$ sur la plage de température entre l'ambiante et 400°C. Ces travaux constituent notre point de départ, cependant chauffer un échantillon de ce type jusqu'à la fusion du chalcogénure engendrerait son évaporation presque instantanée¹. La caractérisation thermique *in-situ* d'un matériau fondu impose que l'on empêche l'évaporation du matériau pendant la mesure à l'aide d'une cellule réservoir de protection. La solution qui nous avons envisagé afin de travailler à l'échelle sub-micrométrique, est celle de réaliser une matrice de cellules chalcogénures déposées sur substrat ensuite recouvertes d'un matériau isolant. Cette matrice emprisonne les cellules chalcogénures évitant de ce fait leur évaporation. Ce matériau de protection doit répondre aux consignes suivantes :

1. Compatibilité avec les procédés de fabrication typiques de l'industrie des semi-conducteurs.
2. Ne pas fondre à la température de fusion du chalcogénure.
3. Adapté aux procédés de déposition aux basses températures.
4. Chimiquement inerte avec le chalcogénure sur toute la plage des températures explorées.
5. Mécaniquement stable sur toute la plage des températures explorées.
6. Les propriétés thermiques de la couche de protection doivent être connues, ou mesurables, sur toute la plage de températures explorées.

1. Le chalcogénure concerné par les mesures du chapitre 2 était déposé sous forme de couche plane et homogène, étalée sur la totalité de la surface du substrat. Ainsi les cotés de la couche étaient exposées à l'extérieur.

Un matériau satisfaisant la consigne 1 doit être facilement intégrable dans un procédé de fabrication microélectronique *CMOS*². Les oxydes et nitrures de silicium et l'oxyde d'aluminium sont connus depuis longtemps dans l'industrie des semi-conducteurs et font partie des éléments normalement utilisés pour fabriquer une mémoire RAM à changement de phase. Ils sont généralement stables en température, et constituent des bons candidats pour protéger le chalcogénure jusqu'à la fusion. L'oxyde de silicium par exemple, fond à une température d'environ 1650°C, donc bien au-dessus de la température de fusion des alliages à base tellure [Shackelford 01]. Cependant il montre une faible résistance aux contraintes mécaniques pendant nos essais à hautes températures (consigne 5). Le nitrure de silicium déposé par procédé CVD est mécaniquement plus performant [Bakardjieva 05, Lee 04]. La déposition par technique CVD à basse température (consigne 3) entraîne un niveau très important de contamination très important d'espèces très mobiles (oxygène, azote et eau entre autres) qui empêchent de caractériser les propriétés thermiques de la couche en fonction de la température (consigne 6). Enfin l'alumine amorphe déposée par technique Atomic Layer Deposition (ALD) a montré être un bon compromis entre résistance thermique et mécanique. Dans la suite de ce chapitre nous présentons une étude bibliographique concernant l'alumine pour la microélectronique, le tellure et ses alliages chalcogénure. Finalement nous décrivons aussi comment les échantillons étudiés ont été réalisés.

3.1 Le substrat

Le silicium monocristallin constitue le substrat de tous nos échantillons. Ce substrat est un wafer de 600 μm d'épaisseur de silicium de type n ($1 - 5 \Omega cm$). La mesure de la capacité thermique du substrat en fonction de la température a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage. Les mesures de conductivité thermique ont été effectuées par la technique du disque chaud. Nous avons donc obtenu ces propriétés thermiques sur la plage de températures 25-500°C :

$$\begin{aligned} - k_{Si} &= 982.98 T^{-0.4737} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ - \rho_{Si} \cdot C_p^{Si} &= 2300(705 + 0.428 \times T) \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Les évolutions de ces deux quantités en fonction de la température sont présentées sur la figure 3.1.1.

2. Complementary metal oxide semi-conductor (CMOS) est une technologie de fabrication de composants électroniques et, par extension, de l'ensemble des composants fabriqués selon cette technologie.

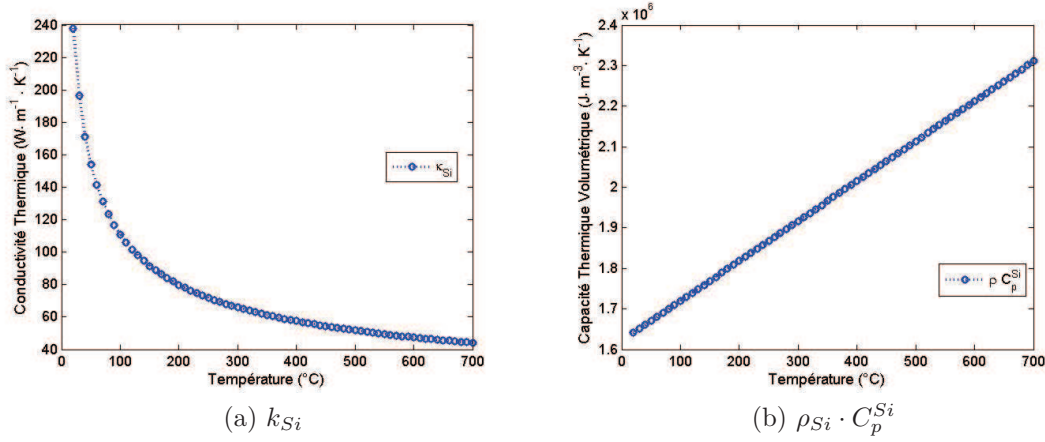


FIGURE 3.1.1: conductivité thermique du substrat de silicium en 3.1.1a et capacité thermique volumétrique en 3.1.1b.

3.2 Matériaux isolants pour cellules fondus

Le tableau 3.1 résume un certain nombre de paramètres physiques concernant une partie des matériaux étudiés pendant ce travail de thèse. Dans la suite de ce chapitre nous détaillerons en particulier les oxydes amorphe de silicium et d'aluminium³.

TABLEAU 3.1: propriétés physiques des diélectriques utilisés dans ce travail.

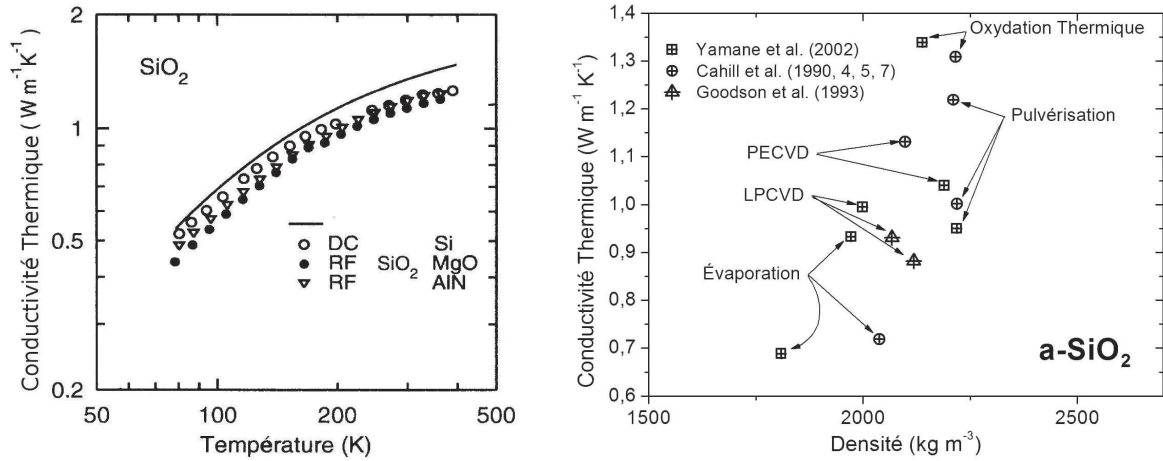
Propriétés		$a - SiO_2$	$a - Al_2O_3$	$a - Si_3N_4$
ρ	$[kg \cdot m^{-3}]$	2200 - 2650	2100 - 3770	3200
C_p	$[J \cdot kg^{-1} K^{-1}]$	787	795 - 880	400
k	$[W \cdot m^{-1} K^{-1}]$	0,5 - 1,46	0,7 - 3,3	0,8 - 13
T_f	$[^{\circ}C]$	1710	1420	1900
Θ_D	$[K]$	552	1045	1130
Y	$[GPa]$	73	350	180 - 380
α	$[K^{-1}]$	0,55 - 0,6	6,03	3,5 - 3,7
ν_l	$[m \cdot s^{-1}]$	6633	10890	620
ν_t	$[m \cdot s^{-1}]$	4038	1045	1030

Références : [Shackelford 01, Lee 95, Lizarraga 11]

[Koski 99, Shea 06, Hopkins 07, de Faoite 11][Stark 93, Cai 10, Ogden 87, Piccirillo 90, Zink 04]

3. La société Numonyx (ex STm) a déposé ce matériau par Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) à très basse température. Le nitrure de silicium amorphe $a - Si_3N_4$ fait partie de la liste, cependant nous ne discuterons pas dans la suite de cette thèse ni ses propriétés physiques ni ses propriétés thermiques car nous avons décidé de ne pas utiliser ce matériau à cause de sa haute instabilité chimique que nous avons observé pendant les premières mesures en température.

3.2.1 Oxyde de silicium



(a) k_{a-SiO_2} déposé sur des substrat divers en fonction de la température

(b) k_{a-SiO_2} en fonction de la densité de masse.

FIGURE 3.2.1: conductivité thermique du $a-SiO_2$ en fonction de T , ρ et du procédé de déposition [Lee 95, Yamane 02, Ju 99].

Le dioxyde de silicium amorphe déposé en couche mince est un matériau très utilisé par l'industrie du fait de ses bonnes propriétés d'isolation thermique et électronique, ainsi que de sa résistance aux contraintes mécaniques. Ce matériau est souvent utilisé comme couche mince de protection des dépôts optiques antireflet [Pulker 99]. Dans le domaine de la microélectronique cet oxyde représente un des matériaux les plus étudiés à cause de son utilisation pour les composants Metal-Oxide-Silicium (MOS). En particulier son interaction avec le silicium a été l'objet d'un grand nombre d'études [Helms 94]. Seule une discussion portant sur sa conductivité thermique est donnée dans cette section.

Les mesures montrées sur les figures 3.2.1 nous renseignent sur l'influence du procédé de déposition, donc de la densité de la couche, sur la conductivité thermique. L'évolution de k_{SiO_2} en fonction de la température pour des couches déposées par pulvérisation sur des dépôts divers est montrée sur la figure 3.2.1a. Le dépôt n'a pas une grande influence surtout aux températures grands devant la température ambiante. À l'inverse, la valeur de k_{SiO_2} mesurée à l'ambiante pour des couches obtenues par déposition chimiques, physique et pour l'oxydation thermique peut varier sensiblement à cause de la variation de densité que ces techniques peuvent engendrer. L'oxyde obtenu par oxydation thermique du substrat de silicium est plus dense de celui obtenu par évaporation. La conductivité thermique passe d'environ $1,3 - 1,4 W m^{-1} K^{-1}$ à $0,7 - 0,9 W m^{-1} K^{-1}$. Nous avons mesuré par technique PTR la conductivité thermique du SiO_2 obtenu par technique chimique aux températures de $25^\circ C$ et $500^\circ C$ [Schick 11]. Les valeurs obtenues sont comparées sur la figure 3.2.2 à des valeurs issues de la littérature. La valeur de la

conductivité thermique varie très peu entre ces deux températures autour d'une valeur moyenne de $1,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

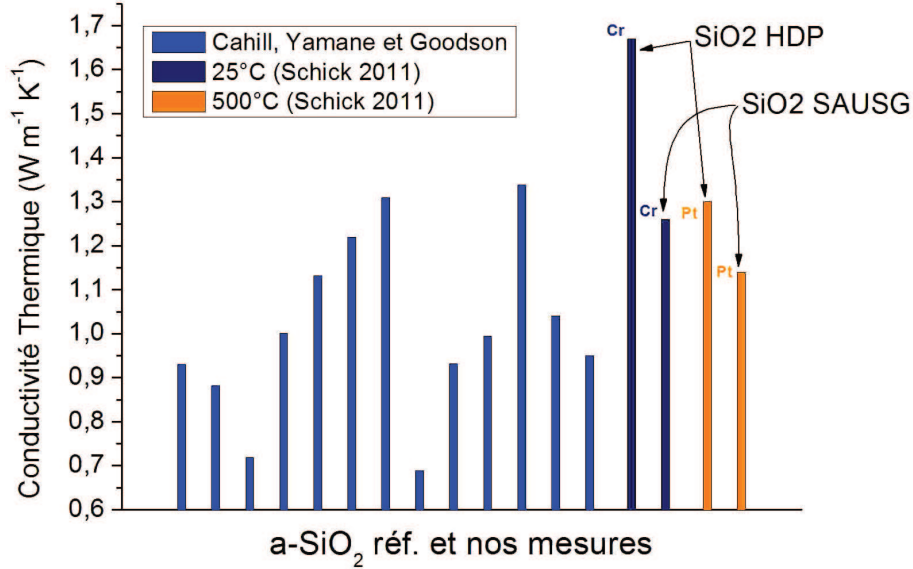


FIGURE 3.2.2: mesures réalisées par l'équipe thermocinétique par PTR en comparaison avec les données bibliographiques.

3.2.2 Oxyde d'aluminium

L'alumine (Al_2O_3) est largement utilisée dans l'industrie car c'est un matériau très résistant aux températures élevées, très résistant à l'usure surfacique, et c'est un bon isolant électrique. Lorsque l' Al_2O_3 est déposé amorphe, il devient aussi intéressant comme isolant thermique. Grâce à ces propriétés très variées l'alumine est très souvent utilisée pour en faire une couche de protection contre les contraintes surfaciques des parties mécaniques, mais aussi comme matériau réfractaire dans l'industrie chimique où la résistance aux contacts avec des vapeurs à haute température ou avec des matériaux fondus devient primordial. Utilisée sous forme de substrat pour certain métaux nobles, l'alumine favorise certains processus catalytiques comme la dissociation de l'hydrogène et son absorption dans la masse (*spillover process* on $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, [Stoica 00]). La propriété d'isolant électrique du Al_2O_3 en fait un très bon diélectrique pour les composants électroniques et, à l'échelle micro, ce matériau qui possède une constante diélectrique plutôt élevée par rapport au SiO_2 ($k = 8 - 9$) [Lamagna 09], a été indiqué comme possible remplacement du SiO_2 dans les structures CMOS (oxyde de grille) [Perevalov 10].

Toutes ces applications sont possibles du fait que l' Al_2O_3 existe dans plusieurs polymorphes⁴ cristallins avec des propriétés très variées : la phase stable $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, nom-

4. Polymorphe : Le phénomène où la phase cristalline solide d'une substance donne la possibilité d'au moins deux arrangement différent des molécules de cette composés à l'état solide. [Bernstein 02].

breuses phases métastables et l'alumine amorphe. La phase stable est basée sur un sous-réseau d'oxygène hexagonal compact empilés selon la séquence ABAB ; par contre les phases métastables les plus étudié γ , δ et $\theta - Al_2O_3$ reposent sur une structure cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène, cette fois-ci, empilés selon la séquence ABCABC ; enfin la phase métastable $\kappa - Al_2O_3$ est basée sur un empilement d'anions oxygène du type ABACABAC [Levin 98]. La structure cristalline de l'alumine est fortement dépendante des conditions environnementales (température et pression) présentes durant la formation de l'oxyde [Braga 06]. Par exemple la phase amorphe, généralement indiquée comme $a - Al_2O_3$, peut être obtenue uniquement en déposant l'oxyde à basse température. Toutes structures confondues, amorphe ou cristallines métastables, l' Al_2O_3 une fois recuite à haute température ($T > 900^\circ C$) évoluera définitivement et irréversiblement vers la phase stable $\alpha - Al_2O_3$. La séquence de transition depuis les phases amorphe/métastables à la phase stable α est schématisée en figure 3.2.3. L' Al_2O_3 amorphe, lorsqu'il est obtenu par technique chimique ALD, cristallise vers la phase $\gamma - Al_2O_3$ au tour de $700^\circ C$ - $800^\circ C$ [Afanas'ev 02].

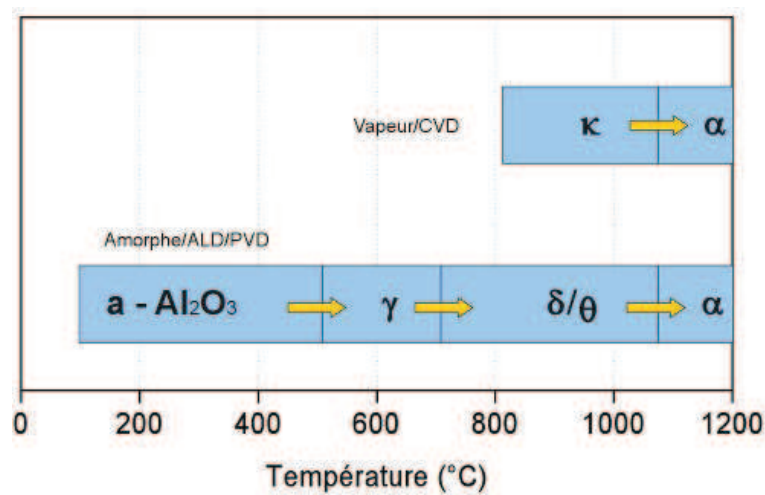


FIGURE 3.2.3: schématisation des transitions cristallines de l'alumine en fonction de la température de recuit d'après le processus de déposition (réadapté depuis [Levin 98, Andersson 05]).

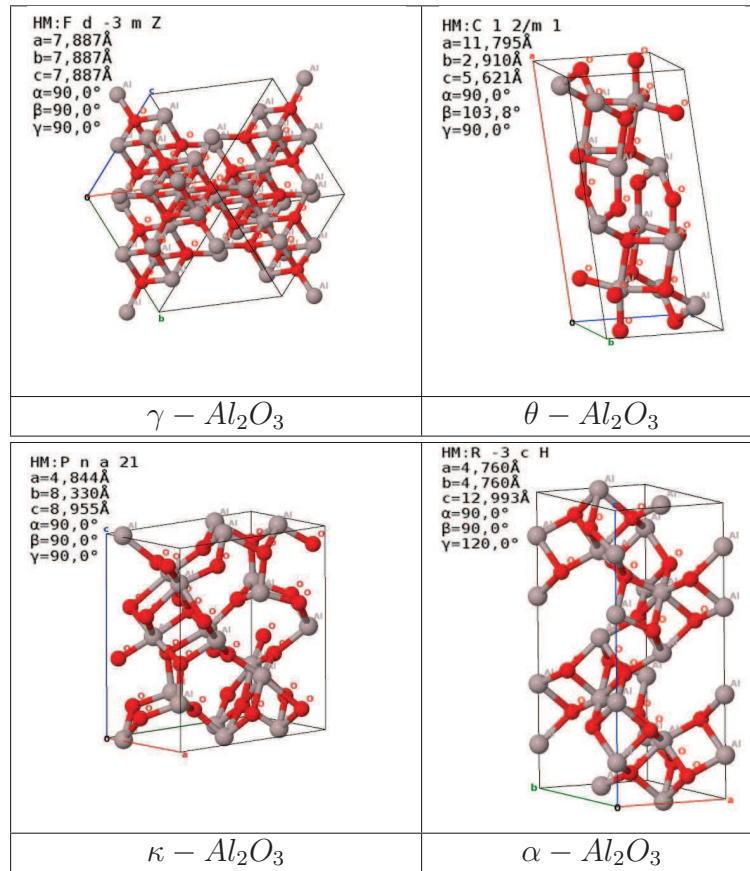


FIGURE 3.2.4: polymorphisme de la phase cristalline de l'alumine. En rouge les atomes O et en gris les atomes Al.

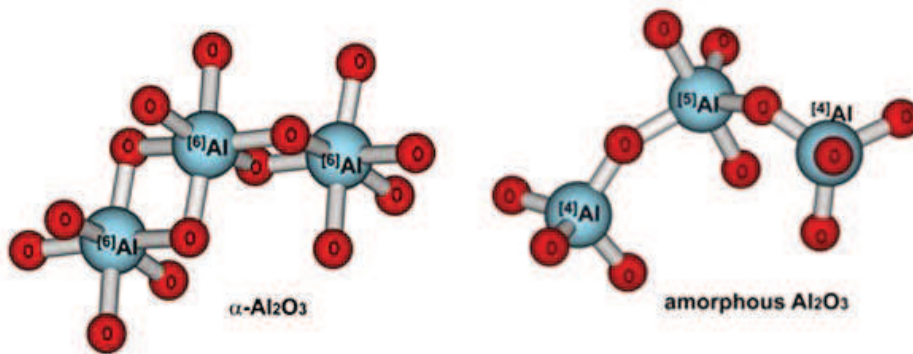


FIGURE 3.2.5: coordination atomique de l'atome Al contenu dans l' $\alpha - Al_2O_3$ (en haut) et dans l' $\alpha - Al_2O_3$ (en bas) [Lee 09].

Les structures cristallines des phases principales de l'alumine sont représentées en

figure 3.2.4. Cette représentation de la maille élémentaire de chaque structure a été obtenue directement depuis les données du *IUCr Crystallographic database* [Hall 91] utilisant le logiciel de visualisation *open-source Jmol* [Herráez 06]. Quant à la structure de la phase $\gamma - Al_2O_3$ représentée en figure 3.2.4, elle a été obtenue à partir des données cristallographiques proposées par le groupe de *Smrcok* [Smrcok 06]. La phase γ et la phase amorphe de l'alumine partagent de nombreuses caractéristiques, notamment le fait que leurs structures soient encore en partie objet de discussion [Paglia 05, Lizarraga 11]. La maille de base de la phase γ n'a pas un nombre entier d'ions d'aluminium, donc plusieurs mailles sont nécessaires pour simuler sa structure et sa stoechiométrie [Gutierrez 01]. En général la structure de l'alumine amorphe a été étudiée d'un point de vu atomistique à travers des méthodes numériques de type *ab-initio* dont les résultats ont montré que les atomes Al ont un nombre de coordinations inférieur au nombre de coordinations de la phase alpha (coordonné six fois, voir figure 3.2.5) [Hung 06, Hoang 04, Hoang 06b, Hoang 06c, Hoang 06a, Vashishta 08, Lee 07]. Cette différence au niveau de la coordination atomique engendre la réduction de la largeur de la bande interdite⁵ : de $E_g^{\alpha-Al_2O_3} = 6,04 eV$ à $E_g^{\alpha-Al_2O_3} = 3,76 eV$ selon des calculs par Density Functional Theory (DFT) [Momida 11], de $E_g^{\alpha-Al_2O_3} = 8,8 eV$ à $E_g^{\alpha-Al_2O_3} = 5 - 7 eV$ selon des mesures expérimentales par spectrométrie photoélectronique X [Miyazaki 01]. Utilisant une technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), le groupe de *Sung Keun Lee* a montré que près de 55% des atomes d'aluminium de l'oxyde amorphe sont coordonnés quatre fois, $[^4]Al$ et que le 42% sont coordonnés cinq fois, $[^5]Al$ [Lee 09]. En chauffant l'alumine à la température de 800°C, ils ont vérifié que les $[^5]Al$ muent vers $[^4]Al$ et $[^6]Al$, ce qui correspond au début de la cristallisation via la phase $\gamma - Al_2O_3$. Un recuit à 1200°C pendant 2 heures transforme enfin tous les atomes : $2 [^5]Al \rightarrow [^4]Al + [^6]Al$.

Du point de vu de la masse volumique, cette richesse structurale montrée par les polymorphes de l'alumine se traduit dans une large fourchette de valeurs possibles. Le tableau ci-dessous donne la valeur de la masse volumique pour les principales phases cristallines :

Densité des phases principales de l'alumine :				
[Levin 98, Lizarraga 11]	$\alpha - Al_2O_3$	$\theta - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$	$\kappa - Al_2O_3$
$\rho [kg m^{-3}]$	3980 - 3990	3560 - 3600	3200 - 3700	3770

Le tableau 3.2 présente les valeurs de la masse volumique de la phase amorphe de l'alumine que nous avons trouvés dans la littérature.

La dispersion de ces valeurs masse volumique est due à la technique de fabrication de l'alumine amorphe utilisée. Cependant les valeurs se situent en moyenne au-dessous des valeurs de l'alumine cristallin, ce qui démontre que la structure de l'amorphe est plutôt poreuse. Il est intéressant de remarquer que d'après *Van Hoag* et *Hung* la structure de

5. E_g , de l'anglais *Energy Gap*.

l'alumine amorphe peut contenir des grandes zones de vide. Ces zones vides peuvent ainsi se comporter comme des trous dans la théorie des semi-conducteurs et les atomes peuvent échanger leur place avec les trous si ces derniers ont un diamètre supérieur au rayon atomique. En plus, plusieurs zones vides peuvent se connecter entre elles formant un parcours de percolation à travers l'oxyde.

TABLEAU 3.2: masse volumique de l'alumine amorphe.

$\rho_{\alpha-Al_2O_3}$ [$\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$]	Référence
2,84	[Hoang 06b]
3,17	[Reichel 08]
2,1 – 3,5	[Lizarraga 11]
2,9 – 3,3	[Hung 06]
2,32 – 3,77	[Koski 99]
3,1	[Levin 98]

Propriétés thermiques de l'alumine

Ces différences structurales des polymorphes de l'alumine se manifestent de façon très marquées sur un certain nombre de propriétés physiques. La conductivité thermique du $\alpha - Al_2O_3$ à température ambiante est de l'ordre de $25 - 35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Hopkins 07] alors que pour l'amorphe a une valeur d'environ $1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Cai 10]. Les conductivités thermiques des phases cristallines α et κ du Al_2O_3 [Cahill 98] sont comparées sur 3.2.6, à celle de la phase amorphe de cet oxyde [Lee 95]. Dans ce cas, l'épaisseur de l'alumine cristalline, déposées par technique CVD à la température de 1040°C , est de $13 \mu\text{m}$. L'alumine amorphe a été déposée par pulvérisation (*dc-sputtering*) sur un substrat de silicium dont la température pendant le procédé de déposition a été estimée par les auteurs à 100°C . La figure 3.2.6 montre clairement la différence notable entre la conductivité thermique de l'oxyde amorphe et celle de la phase cristalline stable $\alpha - Al_2O_3$, ainsi que la différence entre deux phases cristallines de cette oxyde. Dans un cristal la chaleur est transportée essentiellement sous forme d'oscillations cohérentes par des ondes élastiques du réseau cristallin [Bodzenta 99, Cahill 03, Kim 07]. De ce fait, la différence entre $k_{\alpha-Al_2O_3}$ et $k_{\kappa-Al_2O_3}$, qui ont la même constante élastique et même température de Debye⁶ (980 K), peut être expliquée seulement en terme de différence de structure cristalline : pour des matériaux polymorphes, les cristaux ayant une structure plus simple ont généralement une conductivité thermique plus élevée [Pohl 06]. Au contraire de la

6. La température de Debye, définie comme $\theta_D = \hbar\omega_D/K_B$, est une température « fictive » caractéristique du matériau étudié. Elle dépende de la fréquence de coupure ω_D qui est reliée à l'intensité des liens chimiques entre les atomes du cristal et à leur masse atomique [Majumdar].

conductivité thermique des deux matériaux cristallins qui dépend essentiellement des propriétés de transport des ondes élastiques du réseau cristallin, et qui donc augmente si la température du cristal est abaissée⁷, celle de l'amorphe décroît avec une décroissance de la température [Freeman 86]. Ce comportement est typique des matériaux amorphes qui sont plutôt bien décrits par un modèle où la chaleur se propage de façon statistique entre un atome et son voisin le plus proche par un marcheur aléatoire [Cahill 89]. Pour ce modèle, les atomes de la structure amorphe sont considérés comme un ensemble d'oscillateurs non-corrélés pour lesquels le transfert d'énergie se fait entre oscillateurs voisins avec un temps caractéristique égale à la demi-période de l'oscillateur. La courbe en pointillé de la figure 3.2.6 a été ainsi obtenue par *Cahill* et *Pohl* via une relation basée sur ce modèle. Cette conductivité thermique minimale, dans le sens où elle repose sur un couplage maximale des oscillateurs, dépend seulement des vitesses du son dans le matériau (les deux modes transverses ν_t et un mode longitudinale ν_l) et de sa masse atomique n de la façon suivante :

$$k_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B \cdot n^{\frac{2}{3}} \sum_{i=t,l} \nu_i \left(\frac{T}{\theta_i}\right)^2 \int_0^{\theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

où θ_i , mesurée en Kelvin, agit comme une fréquence de coupure dépendant soit de la masse atomique soit de la vitesse du son ν_i : $\theta_i = \nu_i (\hbar/K_B) (6\pi^2 n)^{1/3}$. La figure 3.2.6 nous montre que la conductivité thermique de l'alumine amorphe est bien décrite par k_{min} à proximité de la température ambiante.

La figure 3.2.7 présente toutes les valeurs de conductivité thermique de l' Al_2O_3 que nous avons trouvées dans la littérature. Une partie de ces études donnent seulement la valeur de $k_{a-Al_2O_3}$ à la température ambiante. Une dispersion des valeurs est parfois notable. Ces écarts entre les mesures sont dus essentiellement à la nature des échantillons d'alumine étudiés par les différentes groupes de recherche, fabriqués en utilisant des procédés très variés. Les épaisseurs de ces échantillons aussi varient sensiblement passant de quelques centaines de nm à dizaines de μm . Par exemple les données de *Cahill* ont été obtenues par méthode 3ω sur des dépôts de $13\mu m$ d'épaisseur et de taille de grain de l'ordre des $2\mu m$, réalisés par technique Physical Vapor Deposition (PVD), symbole ($\odot$). Par contre la mesure de *Stark*, indiquée par le symbole ($\oplus$), a été réalisée en utilisant une couche mince de 140 nm d'épaisseur d'alumine anodisée et séparée de son support de déposition. Cette couche auto-soutenue a été enfin caractérisée thermiquement avec une technique bolométrique stationnaire [Stark 93] ; la valeur donnée par An Cai ($\square$) a été obtenue par technique flash [Cai 10] ; *Ogden* utilise une technique du flux thermique

7. En baissant la température la probabilité que les phonons (les quantas de l'énergie vibrationnelle) puissent céder de l'énergie au réseau à travers des collisions inélastiques (*Umklapp processes*) baisse aussi. Donc même si le nombre de porteur de chaleur décroît avec une décroissance de la température, la conductivité thermique augmente et cette augmentation est maintenue jusqu'à ce que la longueur d'onde du phonon n'égale pas la dimension spatiale du cristaux. En deçà de cette température, la variation de la conductivité thermique est réglée par la capacité thermique et décroît avec la température comme T^3 [Ashcroft 02].

transitoire et obtient des valeurs de conductivité thermique pour des couches entre 15 et 110 μm d'alumine anodisée, symbole (Δ) [Ogden 87] ; le groupe de *Borca-Tasciuc* utilise aussi la technique de 3ω , symbole (∇) [D. Borca Tasciuc 05] ; la mesure de *Su-Yuan* est enfin obtenue par thermoréfectance transitoire à température ambiante sur une série de couches entre 330 nm et 1 μm , symbole ($\otimes$) [Su-Yuan 08].

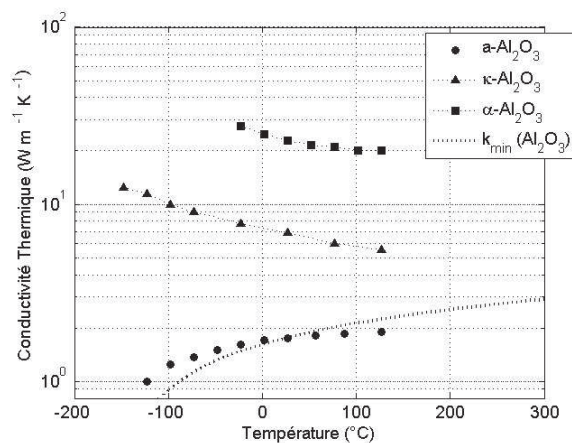


FIGURE 3.2.6: conductivité thermique à basse température de la phase stable de l'alumine α , de la phase métastable κ et de la phase amorphe, d'après [Cahill 98].

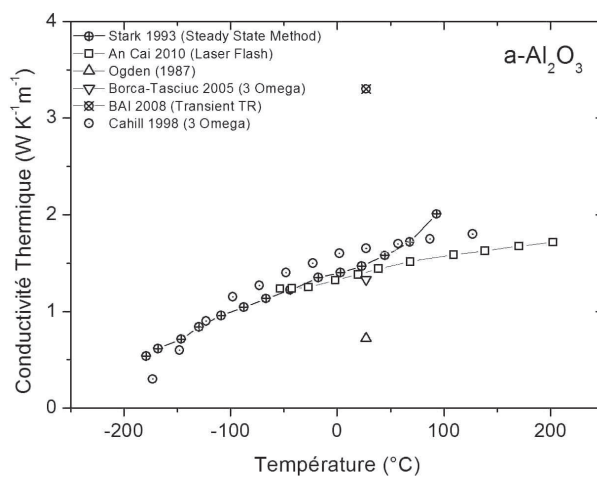


FIGURE 3.2.7: valeurs de la conductivité thermique de l'alumine amorphe issues de la littérature.

Capacité thermique massique de l'alumine

D'un point de vue théorique, la capacité thermique que possède un matériau cristallin dépend de sa structure car cette énergie est une expression directe de l'état d'entropie vibrationnelle du réseau cristallin. Cet état vibrationnel dépend de la configuration spécifique qu'a chaque atome par rapport aux autres atomes du réseau les plus proches. Cependant, la totalité des travaux de recherche que nous avons pu trouver dans la littérature concernant la caractérisation thermique de l'alumine amorphe, ou sa simulation numérique, ont utilisé la valeur « *Handbook* » de la phase cristalline stable de l' Al_2O_3 , soit $C_p^{\alpha-Al_2O_3} = 795.5 - 880 J K^{-1} kg^{-1}$ à $25^\circ C$ [Shea 06]. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec la valeur de la phase stable de l'alumine, dont nous présentons l'évolution de la capacité thermique massique C_p de l' $\alpha - Al_2O_3$ en fonction de la température sur la figure 3.2.8. Il est intéressant de remarquer que la plage de températures à laquelle nous nous sommes intéressés est bien inférieure à la température de Debye de l'alumine : $T_\Theta = 1045 K$ [Hopkins 07]. Donc la population de phonons n'étant pas encore entièrement excitée, la capacité thermique augmente rapidement depuis sa valeur à température ambiante jusqu'à la valeur de $1200 J K^{-1} kg^{-1}$ à $600^\circ C$.

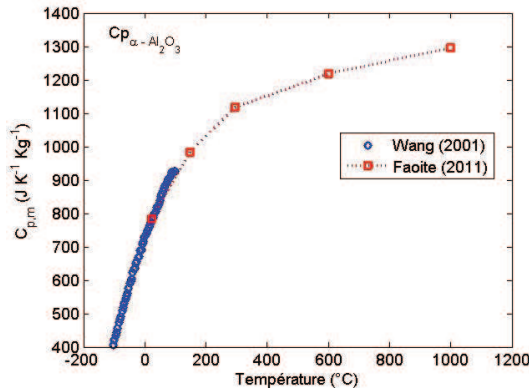


FIGURE 3.2.8: capacité thermique massique de l' $\alpha - Al_2O_3$, [Wang 01, de Faoite 11].

Propriétés mécaniques

Le groupe de *Vashishta* a utilisé une approche par Dynamique Moléculaire (DM) afin de calculer le module d'Young (Y), le module de cisaillement (G), et le module d'élasticité isostatique (K) pour différentes masses volumiques de l'alumine amorphe [Vashishta 08]. Les résultats des simulations sont présentées sur la figure 3.2.9-a). Les modules d'élasticité montrent une faible dépendance à la masse volumique, cependant le module de Young décroît à 75% de sa valeur initiale lorsque la masse volumique est réduite depuis $3,5 g/cm^3$ à $2.8 g/cm^3$. Une valeur du rapport de Poisson de $\nu = 0,22$ est obtenue avec cette simulation. Les évolutions des mêmes modules d'élasticité en fonction de la température pour une masse volumique donnée sont présentées sur la figure 3.2.9-b) [de Faoite 11]. Les modules sont presque constants sur toute la plage des températures

explorées. Cette caractéristique est typique des matériaux cristallins solides. Le rapport de Poisson est ainsi calculé par les auteurs grâce à la relation $\nu = \left(\frac{E}{2G} - 1\right)$. Ce qui donne la valeur de $\nu \approx 0,23$, valeur qui confirme aussi la validité de la simulation du groupe de *Vashishta* concernant la phase amorphe de l'alumine et donc les valeurs reportées sur les courbes de la figure 3.2.9-a). Enfin il est intéressant de remarquer que la valeur d'environ 350 GPa que le module d'Young de l'alumine garde sur une large plage de température, comparée à la valeur de 1100 GPa du diamant et 70 GPa (issus de [Shackelford 01]) du métal Al, justifie son utilisation comme céramique réfractaire de protection mécanique à haute température.

L'évolution du coefficient de dilatation thermique $\alpha - Al_2O_3$ en fonction de la température est montrée sur la figure 3.2.10 [de Faoite 11]. Sa valeur à température ambiante est de $5.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ et elle croît avec la température jusqu'à la valeur d'environ $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ à la température de 600°C.

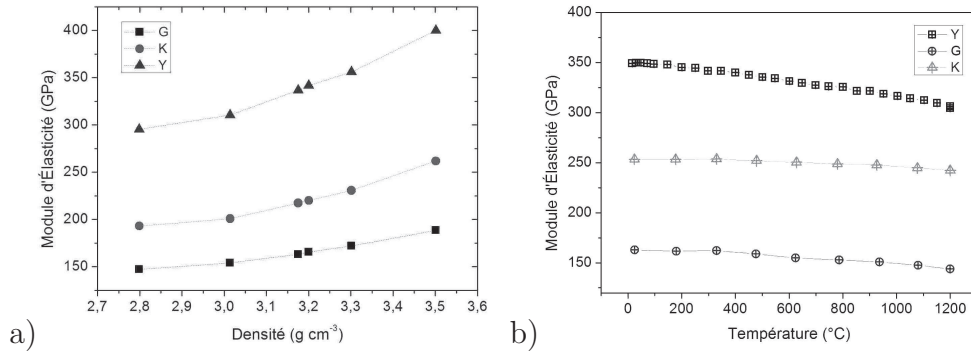


FIGURE 3.2.9: modules d'élasticités de l'alumine amorphe en fonction de la masse volumique en a) [Vashishta 08] en fonction de la température en b) [de Faoite 11].

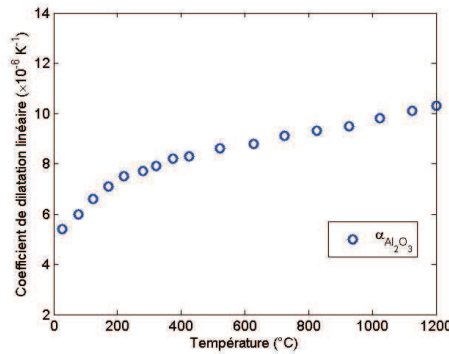


FIGURE 3.2.10: coefficient de dilatation thermique de l'alumine en fonction de la température, $\alpha_{Al_2O_3}(25^\circ C) = 5.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ [de Faoite 11].

3.3 Matériaux à changement de phase

Plusieurs alliages contenant un élément de la colonne des chalcogènes⁸ possèdent la capacité de changer subitement et de façon réversible la phase cristalline de leur structure. De plus, les alliages à base de chalcogènes ont la capacité de former des amorphes durables à température ambiante [Boolchand 08]. D'après le travail pionnier de *Feinleib* et *Ovinsky* [Feinleib 71, Kaban 08] plusieurs alliages ont été étudiés, dont une liste non exhaustive est donnée sur le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3: alliages de matériaux chalcogènes.

Alliage	Référence	Alliage	Référence
Ge-Sb-Te	[Yamada 91]	Au-Sb-Te	[Wamwangi 04]
Ge-Te	[Chen 86]	As-Ge-Te	[Smith 74]
Sb-Te	[Fujimori 88]	Sn-Se-Te	[Terao 85]
Sb-Se-Te	[van der Poel 86]	Ga-Se-Te	[Matsushita 85]
In-Sb-Te	[Maeda 88]	Si-Sb-Te	[Feng 06]
Bi-Sb-Te	[Pagès 99]	Ag-In-Sb-Te	[Matsushita 95]

La plupart de ces alliages a des temps de cristallisation de plusieurs centaines de nanosecondes, ce qui n'est pas suffisant pour les applications de stockage de données. Cependant, trois familles parmi celles listées ci-dessus, possèdent un temps de cristallisation adéquat : les systèmes Ge-Te avec un temps d'environ 30 ns, Ge-Sb-Te avec 100 ns et Ag-In-Sb-Te avec 200 ns [Zhou 01]. Les verres Ge-Te semblent être les meilleurs candidats mais le temps de cristallisation du système est très sensible à la stoechiométrie, [Chebli 01, Zhao 06]. Les alliages proches des compositions eutectiques $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ et $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ sont les plus performantes, mais leur composition est difficile à maintenir du fait de la forte mobilité du Tellure dans l'alliage [Ghoshtagore 67, Hoyer]. L'alliage quaternaire Ag-In-Sb-Te est un bon candidat mais présente le temps d'écriture le plus long. Ainsi, les études se focalisent plus sur les alliages des systèmes ternaires Ge-Sb-Te et plus particulièrement sur ceux placés sur la ligne de composition du pseudo-binaire Sb_2Te_3 -GeTe [Kalb 03, Kalb 05, Raoux 09], notamment les composés stoechiométriques GeSb_4Te_7 , GeSb_2Te_4 et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (voir figure 3.3.1). De plus, parmi les composés chalcogènes, ce sont ces systèmes qui possèdent la variation de résistivité électrique la plus intéressante autour de la transition amorphe $\rightleftharpoons$ cristallin [Morales-Sanchez 05]. Il apparaît dans la littérature que plus les verres sont riches en Sb plus leur temps de cristallisation est faible. Le taux de Sb ne doit pas être trop important et doit permettre de former une phase amorphe stable. Parmi ces composés, le meilleur candidat semble donc être le verre $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, c'est aussi le plus décrit dans la littérature.

8. La famille des chalcogènes est formée par la colonne 16 du tableau périodique des éléments (O, S, Se, Te,...).

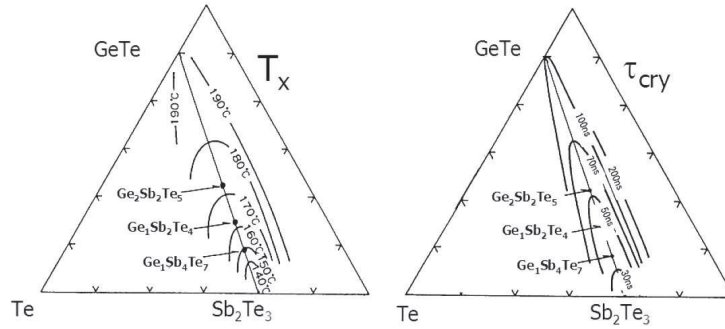


FIGURE 3.3.1: diagramme ternaire des alliages des systèmes Ge-Sb-Te stables présentant un intérêt pour le stockage non volatile des données, dont la température de cristallisation T_x est visualisée sur le diagramme de gauche et le temps nécessaire pour cristalliser τ_{cry} à droite [Yamada 91].

Alliages $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{1-(x+y)}$

Les alliages du système Ge-Sb-Te que nous avons caractérisé, et dont les mesures sont présentées au chapitre 6, a été déposé par technique Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) au laboratoire MDM⁹. En résumé, deux groupes de matériaux sont obtenus dont la stœchiométrie varie faiblement autour de celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, nommés : GST par MOCVD (MOGST), et autour de celle du tellure très peut contaminé par le germanium et/ou l'antimoine, nommé : Te par MOCVD (MOTe). Les propriétés thermiques de ces alliages peuvent varier significativement avec une variation de la stœchiométrie (voir par exemple la température de transition $a \rightarrow c$ donnée au tableau 3.4).

TABLEAU 3.4: température de transition $a \rightarrow c$ d'alliages Ge-Sb-Te [Reifenberg 07].

Composition	$T_{a \rightarrow c}$ [°C]	Composition	$T_{a \rightarrow c}$ [°C]
GeTe	180	$\text{Ge}_{0,41}\text{Sb}_{0,07}\text{Te}_{0,52}$	146
$\text{Ge}_{0,41}\text{Sb}_{0,07}\text{Te}_{0,52}$	171	$\text{Ge}_{0,41}\text{Sb}_{0,07}\text{Te}_{0,52}$	131
$\text{Ge}_{0,41}\text{Sb}_{0,07}\text{Te}_{0,52}$	158	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	127

Le groupe de *kosyakov* a publié une étude assez détaillée sur la littérature concernant les phases des alliages Sb-Te , Ge-Te et $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [Kosyakov 00]. Ces études mènent les auteurs à la construction du diagramme de phase ternaire présenté à la figure 3.3.2, diagramme basé sur les réactions du tableau 3.6. Les deux flèches sur le diagramme indiquent la localisation de nos échantillons (entre les points A et B pour le MOGST et

9. Une liste complète des échantillons est données aux tableaux 6.4 et 6.5 dans la partie Application de cette thèse.

la zone jaune pour le MOTe). En règle générale pour définir une phase, il faut s'assurer que le système soit bien homogène (même composition chimique et même propriétés en tout point) [Hillert 07]. Dans un système $AB \rightarrow A + B$ il y a $N = 3 - 1 = 2$ constituants indépendants (3 constituants et 1 équation les reliant). Il suffit donc d'une variable de position du graphe de phase pour fixer la composition en pourcentage molaire de A et B. Si le système est constitué de ϕ phases, avec $\phi > 2$ ($\alpha, \beta, \dots$), et que chaque phase contient i constituants tel que le nombre de moles du constituant i dans la phase α est égal à $n_{i\alpha}$, alors $X_i^\alpha = \frac{n_{i\alpha}}{\sum n^\alpha}$, où n^α est la somme de tous les constituants de α . Pour toutes les phases on peut écrire :

$$\begin{array}{ccccccc} \alpha : & X_1^\alpha & X_2^\alpha & \vdots & X_i^\alpha & & \\ \beta : & X_1^\beta & X_2^\beta & \vdots & X_i^\beta & & \\ \dots : & \dots & \dots & \vdots & \dots & & \\ \hline \phi : & X_1^\phi & X_2^\phi & \vdots & X_i^\phi & & \end{array},$$

avec $X_1^\phi + X_2^\phi + \dots + X_i^\phi = 1$. Pour les alliages du système *Ge-Sb-Te*, le pourcentage molaire calculé par *Kosyakov* sur la base de l'explication précédente est donné dans le tableau 3.5. Les valeurs qui s'approchent le plus de notre système MOTe sont données en caractères bleus (repère †) et ceux correspondant au système MOGST sont en vert (repère ††).

 TABLEAU 3.5: phases du système *Ge-Sb-Te* et pourcentage molaire [Kosyakov 00]

Désignation	Phase	Pourcentage Molaire					
		Ge_{min}	Ge_{max}	Sb_{min}	Sb_{max}	Te_{min}	Te_{max}
L	Solution liquide	0	100	0	100	0	100
† L'	Sol. Liq. riche en Te	0	50	0	40	50	100
L''	Sol. Liq. pauvre en Te	0	100	0	100	0	60
Ge	Ge	99,65	100	0	0,035	0	0,015
Sb	Sb	0	2,5	97,5	100	0	1,3
† Te	Te	0	0,01	0	0,014	99,986	1,0
† α	Sb_2Te_3	0	3,6	40	40,4	59,6	61
γ	$Sb_{1-x}Te_x$	0	8,0	40,4	51,0	41,1	49,0
δ	$Sb_{1-x}Te_x$	0	11,0	63,3	83,6	16,4	36,7
†† β^*	$\beta - GeTe$	39,5	49,8	0	11,5	50,2	53,3
α^*	$\alpha - GeTe$	47,47	49,71	0	0,5	50,29	51,15
γ^*	$\gamma - GeTe$	47,52	49,12	0	0,5	50,88	51,24
†† A	$Ge_2Sb_2Te_5$	27,27	27,27	18,18	18,18	54,55	54,55
†† B	$GeSb_2Te_4$	14,28	14,28	28,56	28,56	57,16	57,16
C	$GeSb_4Te_7$	7,8	8,4	33,3	33,8	58,3	58,4

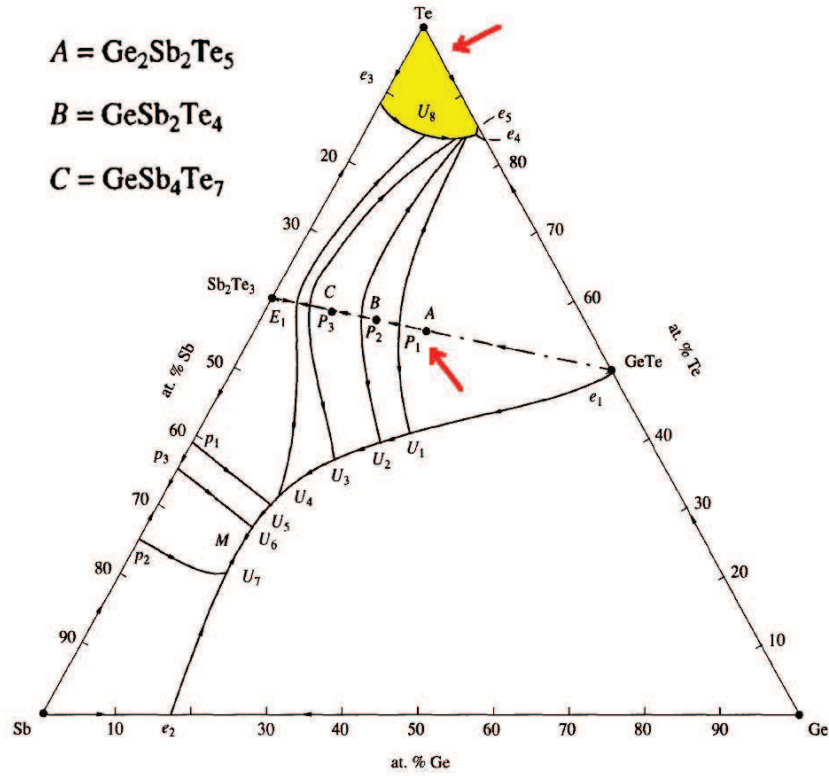
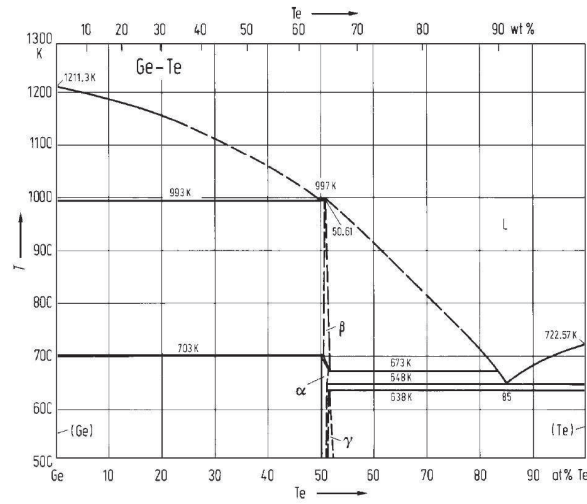


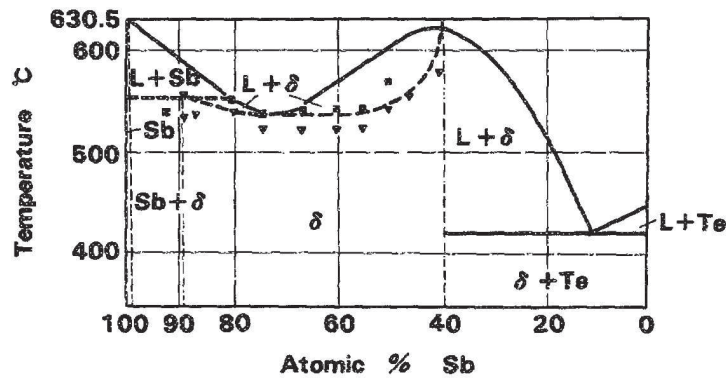
FIGURE 3.3.2: diagramme de phase des surfaces liquides du système Ge-Sb-Te.

TABLEAU 3.6: réactions de phase du système Ge-Sb-Te, d'après [Kosyakov 00].

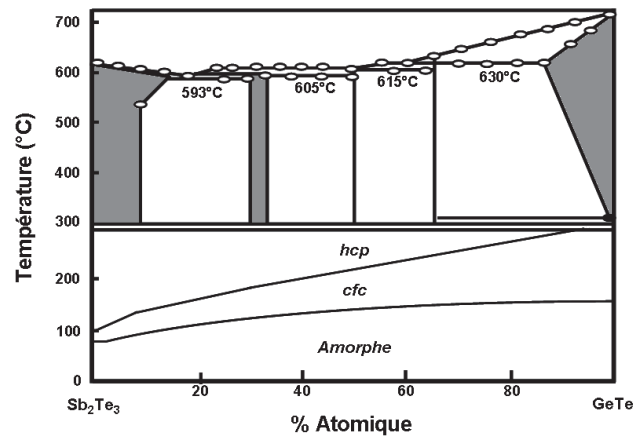
Réaction	T [°C]	Système	Type
$L'' \rightarrow Ge$	936	Ge	Fusion
$L \rightarrow \beta^*$	724	$Ge - Te$	Fusion congruente
$L'' \rightarrow Ge + \beta^*$	720	$Ge - Te$	e_1
$L'' \rightarrow Sb$	630,8	Sb	Fusion
†† $L + \beta^* \rightarrow A$	630	$Sb_2Te_3 - GeTe$	P_1
$L \rightarrow \alpha$	617,7	$Sb - Te$	Fusion congruente
†† $L + A \rightarrow B$	616	$Sb_2Te_3 - GeTe$	P_2
$L'' + \beta^* \rightarrow A + Ge$	615	$Ge - GeTe - Sb_2Te_3 - Sb$	U_1
$L'' \rightarrow Ge + Sb$	590	$Ge - Sb$	e_2
$L'' + \alpha \rightarrow \gamma$	557,2	$Sb - Te$	p_1
† $L' \rightarrow Te$	449,6	Te	Fusion
$\beta^* + Ge \rightarrow \alpha^*$	430	$Ge - Te$	p_4
$L' \rightarrow \alpha + Te$	422	$Sb - Te$	e_3
† $L' + \alpha \rightarrow C + Te$	406	$GeTe - Sb_2Te_3 - Te$	U_8
$L' \rightarrow \alpha^* + Te$	385	$Ge - Te$	e_5



(a) Ge-Te.



(b) Sb-Te.



(c) pseudo-binaire Sb_2Te_3 - GeTe. Mélanges eutectiques (partie haute), phases cristallines (partie basse).

FIGURE 3.3.3: diagrammes de phase des alliages Ge-Te, Sb-Te et le Ge-Sb-Te [Yamada 91, Fujimori 88]

Donc d'après le tableau 3.5, le tableau 3.6 et l'analyse comparée des figures 3.3.2, 3.3.3 et 6.2.1 du chapitre 6, nous pouvons retenir comme composition de phase de nos échantillons MOGST les valeurs vertes du tableau 3.6, et pour le MOTe celles en bleu. Cependant seules les propriétés du GST et celles du tellure pur seront décrites dans la suite. Sachant que cette thèse porte sur l'étude d'un système capable de nous permettre la caractérisation d'un chalcogénure fondu, la température de fusion de l'alliage est un des paramètres importants. La discussion faite précédemment nous amène à proposer les valeurs suivantes pour la température de fusion de nos échantillons :

TABLEAU 3.7: température de fusion des alliages MOGST et MOTe.

	T_{min}	T_{max}
T_f^{MOGST}	615	630
T_f^{MOTe}	410	450

3.4 Tellure

Le tellure est un semi-conducteur de type p [Goswami 73, Adachi 07]. La structure cristalline du tellure pur à pression normale et à une température inférieure à la température de fusion peut se voir comme un réseau de chaînes en forme de spirale, figure 3.4.1-a. Les axes de ces spirales traversent orthogonalement les plans du cristal aux points vertex et au centre d'un hexagone régulier, figure 3.4.1-b [McMurdie 86, Bouad 03]. Donc le tellure appartient au système trigonale [Wyckoff 63]. La liaison entre les atomes d'une chaîne est de type covalente, par contre la force de liaison entre les différentes chaînes atomiques est relativement faible, de type Van der Walls [Cooper 71]. Ainsi cette particularité structurelle se répercute sur les propriétés physiques du tellure qui sont elles aussi anisotropes. Par exemple la compressibilité mécanique, la dilatation thermique, la conductivité thermique, l'absorption infrarouge, la réflectivité et le transport électronique dans la direction de l'axe de symétrie c et dans la direction orthogonale sont différents. Cette anisotropie est généralement décrite par une matrice diagonale dont un des axes principaux passe par l'axe de symétrie c et les deux autres se trouvent dans un plan orthogonal à l'axe c . Le tellure devient supraconducteur pour des pressions de l'ordre de quelques dizaines de GPa [Kalpana 93, AKAHAMA 92, Pauline 90]. Cette propriété semble être strictement corrélée à sa structure de chaîne qui sous haute pression se déforme causant une transition de type semi-conducteur $\rightarrow$ métal [Parthasarathy 88]. De ce point de vue théorique, le tellure, comme d'autres éléments chalcogènes et certains de

ses alliages, représentent aussi des bons prototypes pour étudier la conduction thermique dans des systèmes presque unidimensionnels [Sheldrick 97, Dronskowski 05].

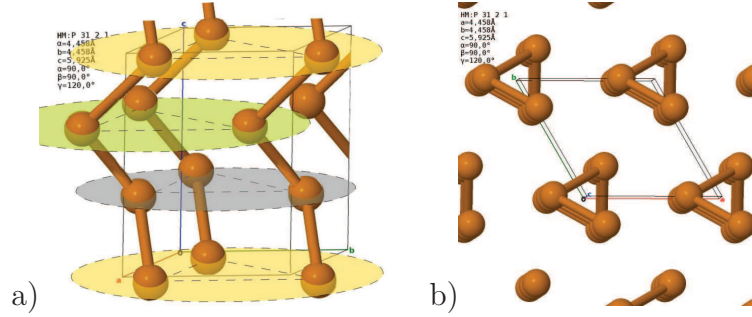


FIGURE 3.4.1: structure cristalline du tellure en a) et disposition spatiale des chaines en b) [Bouad 03].

Propriétés physiques du tellure

TABLEAU 3.8: constantes physiques du tellure [Cooper 71, Davydov 95].

Propriété		Unité	Valeur
Nombre atomique			52
Poids atomique			127,6
Masse volumique	à 25°C	$[kg\ m^{-3}]$	6245
	à $\sim T_f$	$[kg\ m^{-3}]$	5.7×10^3
Point de fusion		$[^{\circ}C]$	452
Point d'ébullition		$[^{\circ}C]$	990
Point triple (s,l et v)		$[^{\circ}C]$	450
Chaleur latente d'évaporation		$[cal\ g^{-1}]$	106,7
Chaleur latente de fusion		$[cal\ g^{-1}]$	20,5
Coefficient d'expansion thermique	$\parallel c$	$[deg^{-1}]$	-2,5
	$\perp c$	$[deg^{-1}]$	30
Θ_D		$[K]$	145 [†]
		$[K]$	245 ^{††}
k_s^{Te}		$[W\ m^{-1}\ K^{-1}]$	2
k_l^{Te}		$[W\ m^{-1}\ K^{-1}]$	2 - 6*
C_p		$[J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$	25.73
σ	(0 - 80) °C	$[Ohm^{-1}\ m^{-1}]$	$(6 - 7) \times 10^2$ ^b

[†] : depuis les modules d'élasticités (Young et cisèlement). ^{††} : depuis la chaleur spécifique massique.

* : [Cutler 62, Deaton 65] ; ^b : [Ozkaplan 79]

Le tableau 3.8 montre que le tellure pur monocristallin est bien documenté, cependant la production scientifique s'étale principalement sur la période 1957 - 1990 [Epstein 57, Hafner 90] pour laquelle nous avons pu repérer une cinquantaine de publications. Sur la période allant de 1990 à aujourd'hui nous n'avons par contre pu trouver qu'une vingtaine de publications, qui souvent exploitent les paramètres obtenus pendant les années '60 [Tsuchiya 91, Balakshii 08]. Notamment les seules mesures de la conductivité thermique du tellure qui nous avons pu repérer remontent à cette période. Si pour la conductivité de la phase solide (même en couche fine) la valeur de $2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ est communément acceptée [Cooper 71, Sampath 85], pour la phase du tellure fondu des valeurs entre 2 et $6 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ont été proposées [Benguigui 66, Perron 70]. Le groupe de *Armikhanov* utilisant une technique de type plan chaud mesure à la fusion du tellure un saut de la conductivité de 2 à $20 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$, figure 3.4.2 [Amirkhanov 57]. Nous n'avons pas trouvé de mesures thermiques menés à haute température et à l'échelle sous-micrométrique concernant le tellure. Sur la figure 3.4.3 est montrée l'évolution de la capacité thermique molaire du tellure solide et liquide [Davydov 95] avec celle du tellure liquide sous-refroidi [Tsuchiya 91]. La capacité massique augmente jusqu'à une valeur maximale. Cette propriété est typique des métaux mais aucun autre métal ne présente une montée si importante de ρC_p dans la région du liquide sous-refroidi [Tsuchiya 85].

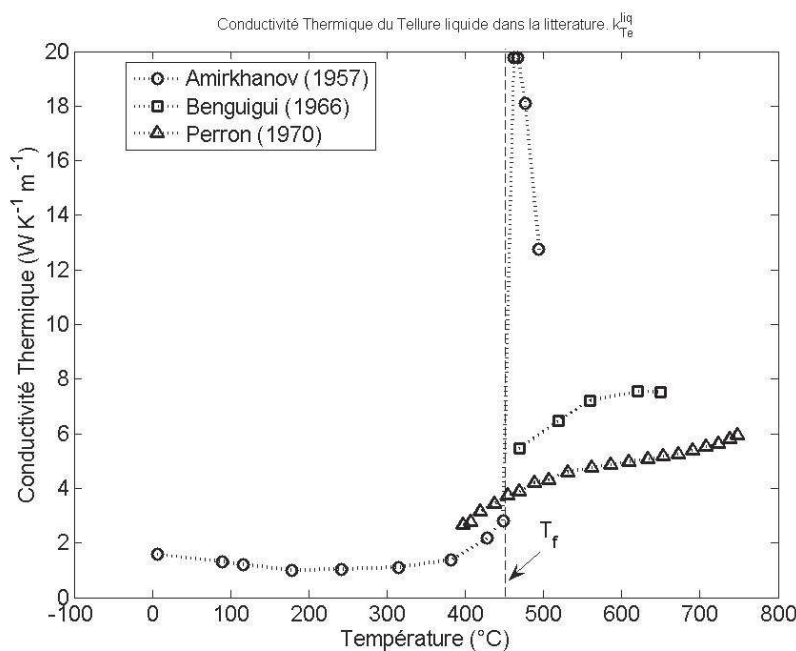


FIGURE 3.4.2: valeurs de la conductivité thermique du tellure liquide reportés en littérature.

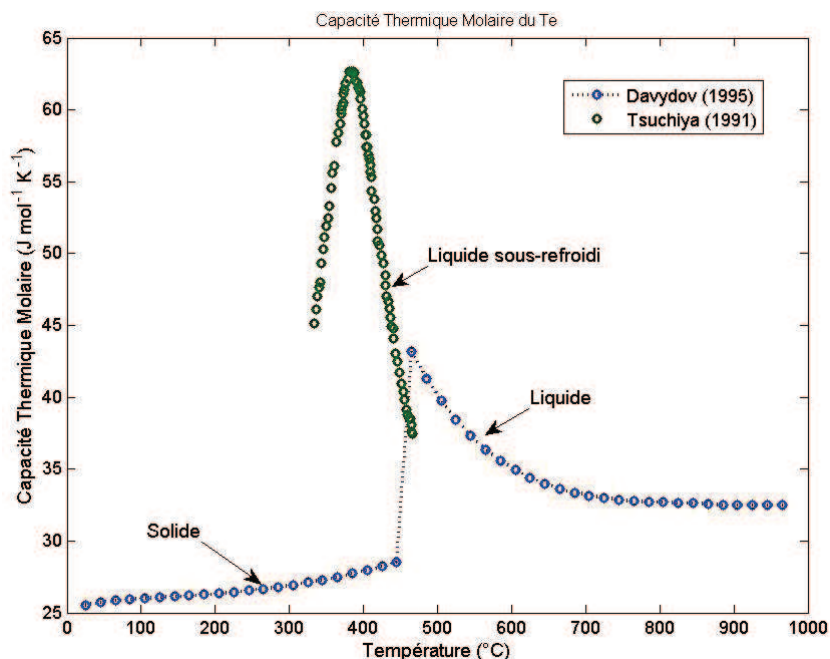


FIGURE 3.4.3: capacité thermique molaire du tellure en phase solide, liquide et de liquide sous-refroidi, d'après [Davydov 95].

Spécificités de la phase liquide du tellure

Dans le domaine de l'étude des métaux fondus [Prokhorenko 75], la compréhension fine de la structure atomique du tellure fondu et le type de liaisons existant entre ses atomes de ce liquide, restent un problème encore insoluble du point de vue théorique et du point de vue expérimental [De Panfilis 99, Hafner 90]. En fait, au contraire des autres éléments du même groupe chimique comme le S et le Se, le tellure déviant métallique une fois liquéfié [Ikemoto 96, Rokhorenko 82]. Pourtant le S et le Se ont une structure solide similaire à celle du tellure (atomes liés deux fois), mais ils sont toujours des semi-conducteurs soit solide soit liquide [Cutler 62]. Le tellure liquide est donc un système très intéressant car caractérisé par la simultanéité d'une structure à liaisons covalentes et un caractère métallique. La conductivité électrique du tellure augmente 100 fois juste après sa fusion (voir figure 3.4.4a par rapport à la valeur du tableau 3.8). Cependant la conductivité thermique n'augmente pas de la même façon suite la fusion. Ce comportement notable semble toujours être lié à la structure à chaîne du tellure et à ses modification pendant la fusion. D'après *cabane* [Cabane 71], cette transition semi-conducteur → métal est causée par un changement des liaisons atomiques :

- non-métallique → Te coordonnée 2 fois
- métallique → Te coordonnée 3 fois

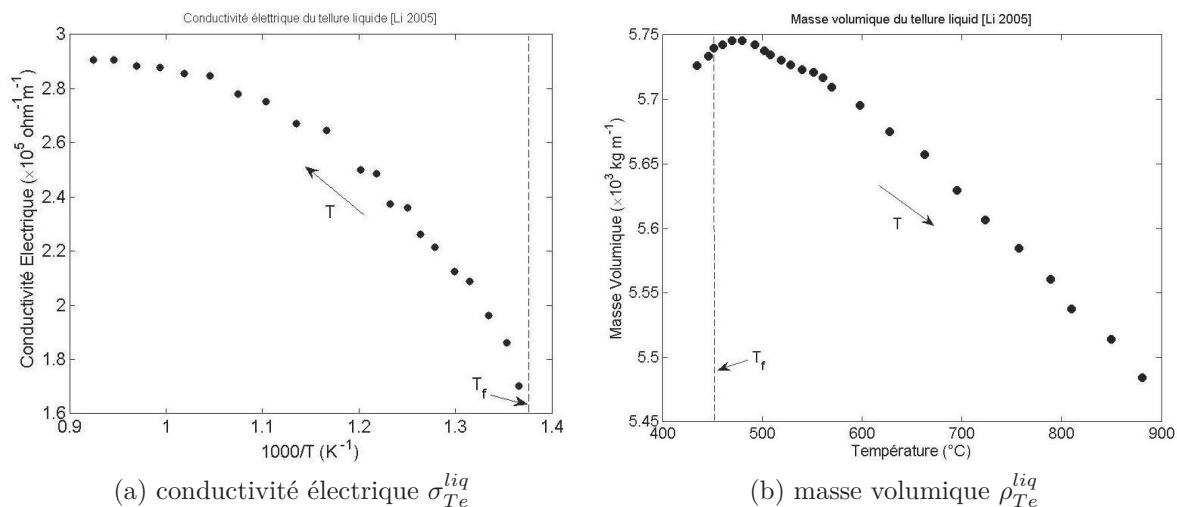
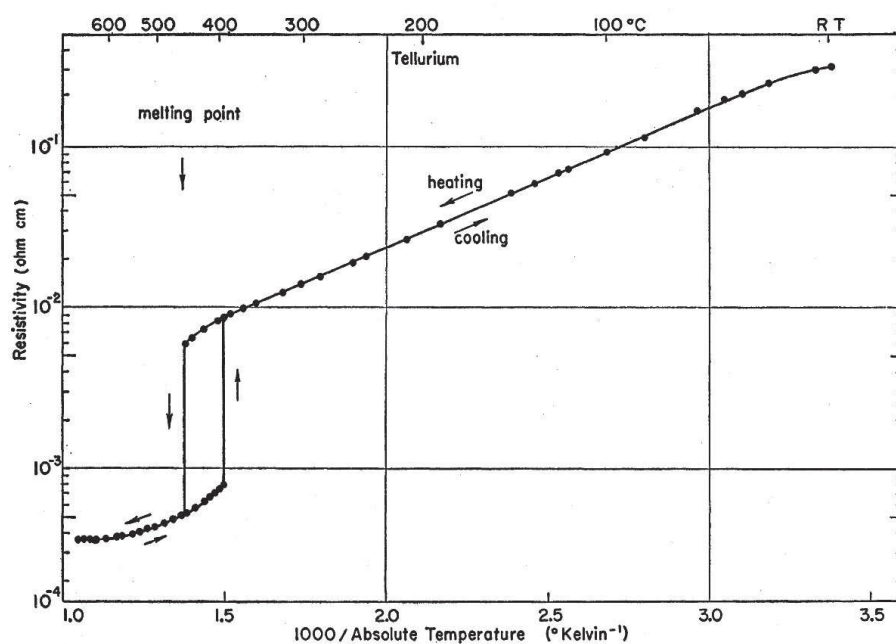


FIGURE 3.4.4: évolution en fonction de la température de σ_{Te}^{liq} et ρ_{Te}^{liq} du tellure liquide [Li 05].

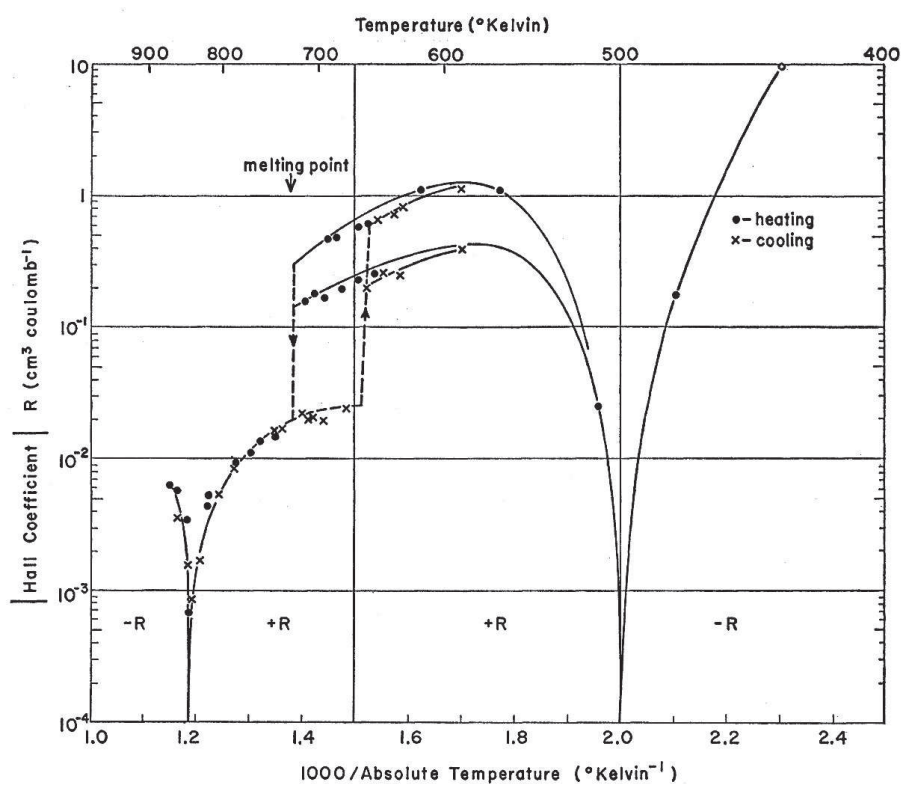
Les chaînes atomiques n'existent plus dans la phase liquide, même si cette interprétation est encore objet de discussions [Barlow 04, De Panfilis 99, Misawa 92, Prokhorenko 82]. D'après *De Panfilis*, par exemple, le nombre de liaisons atomiques reste toujours de deux également dans la phase fondue, la dynamique de cette structure est plutôt gérée par un affaiblissement des liaisons atomiques. D'après *Misawa* l'instauration du régime métallique dans la phase fondue du tellure est strictement lié à sa contraction en volume juste après sa fusion. En fait, la densité du tellure augmente légèrement après sa fusion pour enfin commencer à décroître, voir la figure 3.4.4b. Le groupe de *Zhao* utilisant un calcul par dynamique moléculaire *ab-initio* trouve que la contraction en volume est causée par un raccourcissement d'un des deux liens de la chaîne du tellure, une sorte de transition à la *Peierls*¹⁰, ce qui cause l'augmentation de la conductivité [Zhao 09]. Par contre, il n'est pas clair qu'une transition de ce type, basée tous simplement sur une déformation de la longueur de lien atomique, puisse engendrer un changement de résistivité électrique à la fusion ou solidification du tellure si important et réversible comme celle montrée sur la figure 3.4.5a, [Epstein 57]. groupe de *Epstein* propose une explication basée sur le changement du type de porteur de charge pendant la fusion et le

10. Dans les systèmes de basse dimensionnalité, les fluctuations classiques et quantiques donnent lieu à des compétitions entre diverses instabilités du réseau cristallin. Le principe de base de cette instabilité classique se résume dans le fait qu'un gaz d'électrons unidimensionnel sur réseau est instable vis-à-vis l'ouverture d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi. L'ouverture de ce gap a pour effet d'abaisser l'énergie des états d'électrons occupés. Le potentiel perturbateur auquel répond le gaz d'électron est dû au déplacement des atomes par l'intermédiaire d'un couplage électron-phonon. D'un point de vu énergétique, la théorie du champ moyen montre que la phase isolante est stabilisée grâce à ce gain en énergie électronique [Bakrim 10].

réchauffement du liquide. L'hypothèse se base sur l'observation du changement du signe du coefficient de Hall avant et après la fusion du tellure, figure 3.4.5b. Ils supposent que au fur et à mesure que la température augmente les chaînes atomiques sont ionisées, donnant des électrons libres qui à la fois laissent derrière eux des trous, c'est à dire, une manque de liaisons covalentes, qui à leur tour sont capables de migrer au sein des chaînes. Donc des ions de tellure, des électrons libres, et des atomes de tellure encore liés par des forces covalentes dans des chaînes de différentes longueurs doivent être présents au même temps dans le tellure. A des températures juste au-dessus du point de fusion, la conduction par des trous domine sur la conduction par des électrons libres en raison de la grande mobilité des trous pour le tellure [Okuyama 73, Kubovy 76]. Par conséquence, le coefficient de Hall a un signe positif. Par la suite, comme la température augmente, la concentration des ions tellure et des liaisons covalentes va augmenter, et donc, le nombre de trous va diminuer jusqu'aux très hautes températures où le liquide sera composé uniquement d'ions tellure maintenues ensemble par le même nombre d'électrons libres rendant de nouveau négatif le signe de R . Ce processus pourrait expliquer en partie la raison pour laquelle la conductivité thermique du tellure n'augmente pas de la même façon que celle électrique pendant la fusion du matériau. En effet pendant cette phase, où les chaînes sont encore en place, la conductivité électrique est dominé par des porteurs de charge positifs. Cependant, le terme phonique de la conduction thermique du à la vibration des chaînes tellure ne change pas de façon importante.



(a) évolution de la résistivité électrique en fonction de la température du tellure liquide



(b) évolution du coefficient de Hall, R , en fonction de la température du tellure liquide

FIGURE 3.4.5: résistivité électrique et coefficient de Hall du tellure fondu [Epstein 57].

3.5 Fabrication des échantillons

Dans cette section, nous introduisons très brièvement certaines des techniques de déposition qui ont été utilisées par le laboratoire MDM afin de réaliser les échantillons de cette thèse. On rappelle ici que l'échantillon cible était constitué par une multitudes de structures nanométriques de Ge-Sb-Te déposées de façon aléatoire sur un substrat de Si/SiO_2 et recouvertes/enrobées par une couche de matériau isolant. Cette architecture d'échantillons sera décrite plus largement dans la section 5.2 et le chapitre 5.3.2. Lorsque les échantillons ont été enrobés par du SiO_2 amorphe, la technique Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD) a été utilisée. Par contre l' Al_2O_3 amorphe a été déposée par technique ALD. Les structures chalcogénures ont toujours été déposées par technique d'épitaxie aux organométalliques. Le transducteur métallique a été déposé par EBPVD sauf pour une série d'épaisseur d'alumine pour laquelle nous avons testé une déposition par pulvérisation cathodique.

3.5.1 SiO_2 par EBPVD

Pour ce type de technologie d'évaporation physique, un faisceau d'électrons est accéléré et orienté sur le matériau qui doit être évaporé. Les électrons dissipent ainsi leur énergie dans le matériau et engendrent son évaporation. La puissance de faisceau est réglée pour chauffer l'échantillon jusqu'à la température de stabilisation de la vitesse d'évaporation. Cette température est fonction de la tension de vapeur du matériau et de la pression dans la chambre de déposition [Maissel 70]. L'intensité typique du faisceau électronique est d'une centaine de mA pour des énergies de l'ordre de $(4 - 10) \text{ keV}$. Sur la figure 3.5.1 est schématisé l'évaporateur EDWARDS 306 du laboratoire Materials and Devices for Microelectronics (MDM). Les électrons sont produit par effet thermoionique, accélérés par un champ électrique et orientés sur les creusets grâce à un champ magnétique. L'épaisseur du dépôt est mesuré pendant la déposition en utilisant une balance de quartz dont la fréquence d'oscillation est fonction de sa masse. Le taux de déposition de ce processus peut varier de 1 nm par minute jusqu'à un maximum de quelques micromètres par minute. L'efficacité de l'utilisation des matériaux est élevée par rapport à d'autres méthodes et le processus offre un contrôle structurel et morphologique du film. Par contre cette déposition physique depuis la phase vapeur peut souffrir de problèmes d'homogénéité de la couche déposée (variations d'épaisseur et de masse volumique). En fait, lorsque l'on engendre l'évaporation d'un matériau en chauffant par faisceau électronique un point spécifique de sa surface, les atomes partent de la surface sous un angle quelconque (cône d'évaporation). La probabilité d'émission maximale est dans la direction normale à la surface (pour une incidence normale du faisceau) et décroît de façon quadratique par rapport à l'angle d'émission. À cause de cette « directionnalité » de l'évaporation, la couche mince peut avoir une morphologie colonnaire dans la direction normale à la surface de déposition, et donc être avoir de propriétés physiques différentes

selon que l'on observe dans la direction normale ou planaire. Lorsque le substrat de déposition est géométriquement complexe cette « directionnalité » de la déposition produit des recouvrements de basse homogénéité par rapport aux procédés CVD (mauvaise remplissage des vallées de surface, des trous et mauvais recouvrement des bords des structures surfaciques). Le résultat¹¹ de la déposition de 500 nm nominaux de SiO_2 plus 30 nm de Pt est montré sur la figure 3.5.2.

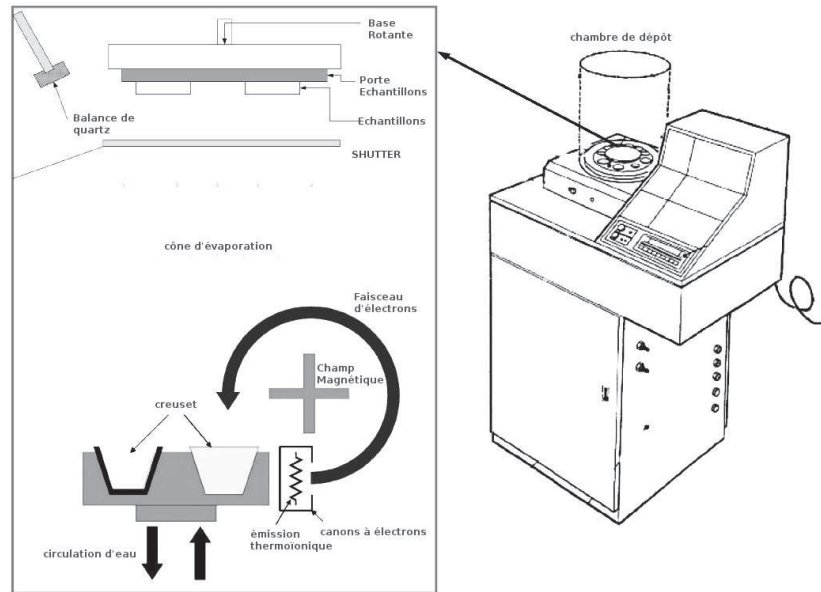


FIGURE 3.5.1: schéma d'un évaporateur à faisceau électronique (EBPVD).

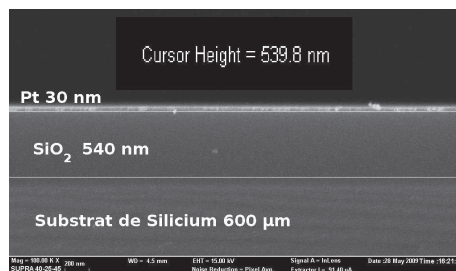


FIGURE 3.5.2: image MEB d'une déposition de SiO_2 par EBPVD sur un substrat de $Si(600\ \mu m)/SiO_2(50\ nm)/$.

11. Cette image et toutes les images de Microscope Electronique à Balayage (MEB) présentées dans la suite de ce manuscrit ont été obtenue au laboratoire MDM en utilisant un microscope à émission de champ ZEISS-SUPRA40 avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV.

3.5.2 Al₂O₃ par ALD

Introduction à la technique de déposition ALD

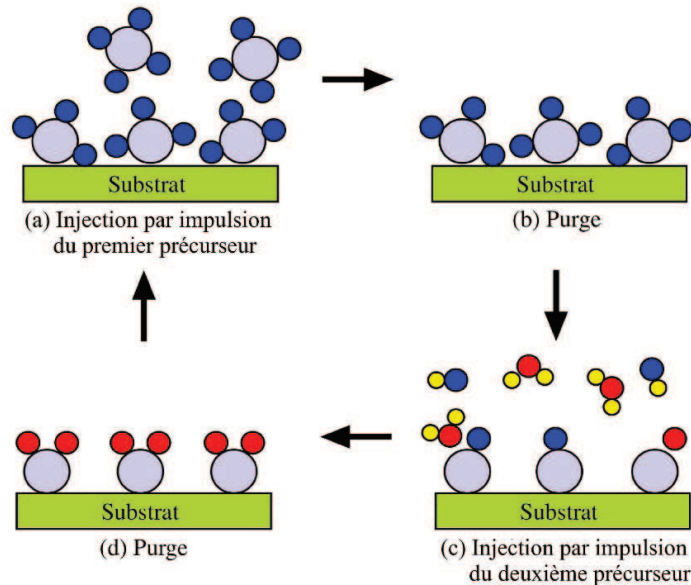


FIGURE 3.5.3: schématisation du cycle de déposition ALD ($a \rightleftharpoons d$). À travers la répétition de ce cycle, il devient possible de former sur le substrat une couche d'oxyde très conforme. Les étapes (a) et (c) représentent l'injection du précurseur dans la chambre de déposition et son absorption jusqu'à l'occupation totale de tous les sites actifs de la surface (réaction auto-limitant). Les étapes (b) et (d) représentent la purge du précurseur en excédent.

La technique de déposition ALD est une technique de type chimique basée sur l'utilisation, répétée et séquentielle, d'un certain nombre de cycles de réaction auto-limitant à la surface du substrat de déposition [Niinistö 04]. Chaque précurseur est introduit séparément à l'intérieur de la chambre de déposition afin de pouvoir réagir avec le substrat (chimio-absorbé) sans réagir au préalable avec d'autres éléments lorsqu'il se trouve encore dans sa phase vapeur. Ces deux étapes sont résumées en figure 3.5.3, respectivement par les encadrés (a) et (c). Une impulsion de gaz inerte purgeant la chambre de déposition de tous les résidus de réaction, est utilisée entre les deux injections des précurseurs (figures 3.5.3-b) et 3.5.3-d). L'aspect important de cette technique réside dans la capacité d'auto-limitation de la réaction chimique à la surface du substrat. Il y aura autant, processus d'absorption qu'il y aura de sites actifs en surface du dépôt (du point de vue chimique). Donc un cycle ALD « idéal » est virtuellement capable de produire un dépôt formé d'une seule couche d'atomes. Cette caractéristique permet aussi d'avoir peu de contraintes concernant la quantité de précurseur introduite à chaque cycle dans la chambre de déposition. En général une quantité de précurseur plus grande que celle

nécessaire sera injectée, car seulement une partie de celle-ci sera effectivement utilisée, la partie restante sera ensuite purgée loin de la surface de déposition. La combinaison de deux ou plusieurs précurseurs donnera la possibilité de produire des couches minces composées d'oxydes binaires, ternaires voire même plus complexes.

Les précurseurs peuvent être choisis parmi une large classe de composants chimiques car il est possible d'utiliser soit des cations soit des anions. Ils peuvent être soit solides soit liquides tant qu'ils sont capables de résister aux températures. Par exemple l'eau, l'oxygène moléculaire (O_2) ou l'ozone (O_3) peuvent être utilisés comme espèce oxydante pendant la formation d'un oxyde [Haukka 07].

En général parmi les facteurs influençant le résultat d'un dépôt ALD il y a la température à laquelle est réalisé le processus de déposition (température de recuit du substrat) et la qualité de la surface du dépôt (chimie de surface, contaminants, etc.). Par exemple, la température du substrat doit être telle que le précurseur choisi soit capable de réagir avec la surface de substrat. Par contre, une température trop élevée pourrait engendrer la décomposition du précurseur avant que ce dernier n'ait atteint la surface du substrat, empêchant *de facto* la réaction de déposition à la surface. Vice versa, pour des températures trop basses, il peut se produire une condensation du précurseur ou tout simplement une trop basse réactivité de ce dernier avec la surface.

Déposition d'alumine amorphe par ALD à basse température

Les couches d'alumine ont été déposées à l'aide d'un réacteur *Savannah200* de chez *Cambridge Nanotech* par le laboratoire MDM sur un substrat de silicium décrit en section 3.1. L'oxyde a été formé en utilisant un processus ALD rapide à basse température (100°C) capable de produire environ $1 \text{ \AA}$ par cycle de déposition [Lamagna 09], voir figure 3.5.4. Les points expérimentaux (●) représentent les quatre épaisseurs des échantillons caractérisés thermiquement. L'épaisseur de 25 nm a été réalisée pour des mesures X Ray Reflectivity (XRR).

TABLEAU 3.9: paramètres de contrôle des précurseurs utilisés pour déposer l'alumine amorphe avec le réacteur Savannah200.

Précurseur	T source [$^\circ\text{C}$]	Impulsion [s]	Purge [s]
TMA	20	0.015	3
H_2O	20	0.015	3

Le tableau 3.9 montre les valeurs de durée d'impulsion, de purge et la température imposée aux précurseurs. Le Trimethyl-Aluminium (TMA) a été utilisé pour apporter le métal alors que l'oxydation a été réalisée en utilisant le précurseur H_2O . Ce processus appelé « Fast-ALD » ne nécessite que quatre heures pour déposer 400 nm d'alumine amorphe en utilisant à peu près 3650 cycles ALD avec six secondes et demi environ par

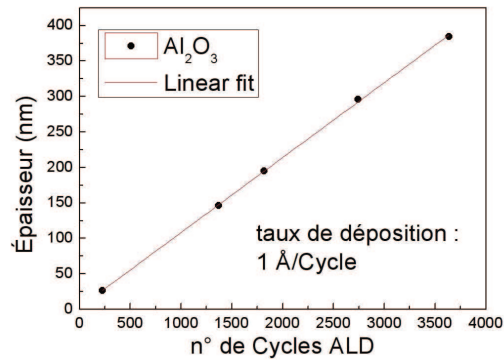
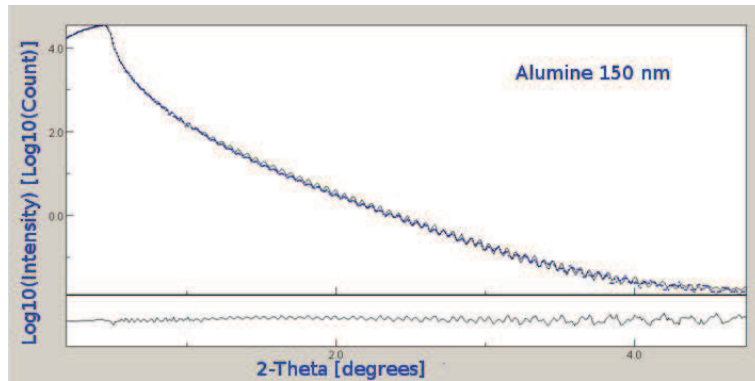


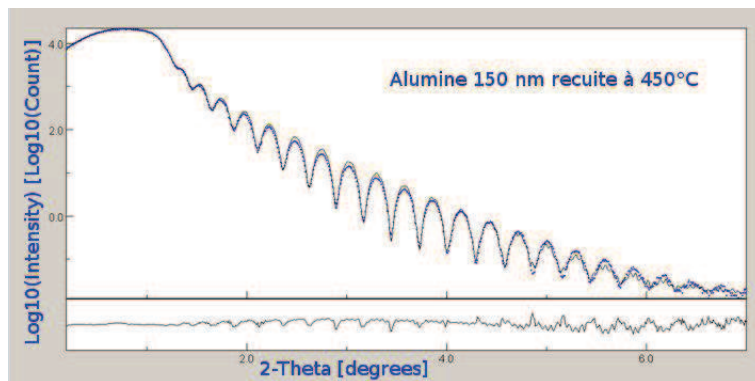
FIGURE 3.5.4: taux de dépôt ALD pour l'alumine amorphe utilisée pour cet étude.

cycle ALD. Il faut se rappeler que le processus de dépôt à basse température à l'aide de la technique ALD reste un enjeu technique très important car pour plusieurs secteurs de recherche, très variés comme par exemple l'industrie des semi-conducteurs ou l'industrie agro-alimentaire, le fait de pouvoir déposer une couche très mince de matériau isolant sur un substrat autrement sensible aux températures élevées permet de pouvoir protéger/enrober facilement ces matériaux sans risquer de le détruire pendant le processus de fabrication [George 10, Groner 04, Wilson 05, Fumagalli 09]. Donc, de notre point de vue, la dépôt d' Al_2O_3 à une température de 100°C est nécessaire, afin d'éviter l'évaporation des structures hémisphériques de tellure décrites dans l'introduction de ce chapitre. Des mesures de réflexion de rayon X en incidence rasante, en anglais XRR, sur l'alumine déposée par ALD sont montrées sur la figure 3.5.5. Ce type de mesure, menées au laboratoire MDM [Wiemer 04], nous renseigne à la fois sur la rugosité de surface (et d'interface dépôt/substrat), sur l'épaisseur du dépôt et sur la densité électronique du dépôt en couche mince et par conséquent sur sa masse volumique¹². Une densité de $2.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ a été ainsi estimée via la mesure présentée en figure 3.5.5a. L'alumine semble ne pas se densifier sous l'effet de la température car la même valeur de densité a été estimée pour une couche recuite à 450°C (figure 3.5.5b). Cette valeur pour la masse volumique de l'alumine amorphe est compatible avec les valeurs minimales repérées en littérature, voir tableau 3.2. Les mesures de diffraction par rayon X sur un empilement Si/Silice/Alumine/Pt sur la figure 3.5.5c montrent que l'alumine ne cristallise pas étant donné que seuls les pics correspondants au platine sont détectés.

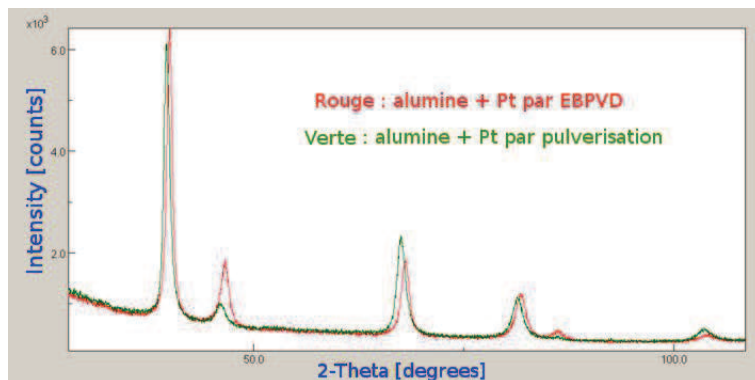
12. Pour une incidence très rasante le rayon X est complètement réfléchi, l'intensité détectée varie faiblement. Par contre une fois que l'angle d'incidence devient plus grande que un angle critique θ_c , qui est fonction de la densité électronique du film, le rayon X est réfléchi et transmis. L'intensité détectée décroît alors très rapidement comme la puissance 4 de l'angle d'incidence. Si la surface est rugueuse alors la décroissance est encore plus rapide. En fin, si le substrat est recouverte d'un autre matériau homogène ayant une densité électronique différente, le rayons X réfléchis par l'interface entre le substrat et le film mince ainsi que par la surface libre du film mince interfèrent de façon constructive et destructive. Des franges d'interférence sont ainsi mesurées et leurs périodicité est liée à l'épaisseur de la couche mince.



(a) XRR pour $Si/SiO_2(50\text{ nm})/Al_2O_3(150\text{ nm})$



(b) XRR pour $Si/SiO_2(50\text{ nm})/Al_2O_3(150\text{ nm})/Pt(30\text{ nm})$



(c) XRD pour $Si/SiO_2(50\text{ nm})/Al_2O_3(150\text{ nm})/Pt(30\text{ nm})$

FIGURE 3.5.5: spectre de réflexion par incidence rasante de rayon X (XRR) et diffraction de rayon X (XRD) sur de l' Al_2O_3 . Le Pt des échantillons de la figure 3.5.5b et 3.5.5c a été déposé par technique EBPVD et par technique de pulvérisation.

3.5.3 Dépôt de Ge-Sb-Te et Te par MOCVD

Introduction à la technique de dépôt par MOCVD

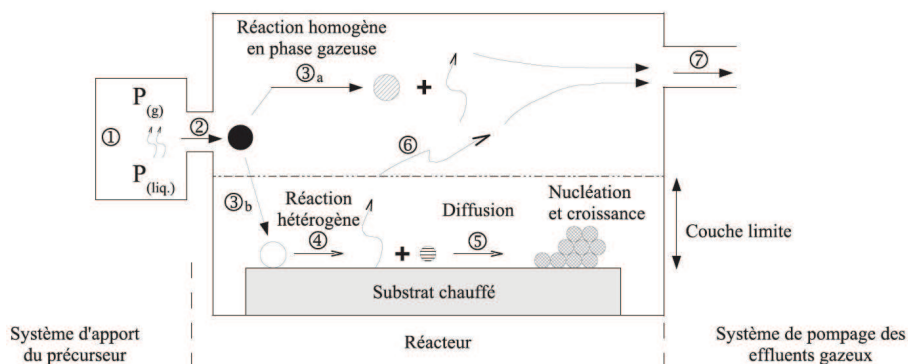


FIGURE 3.5.6: schématisation des différentes étapes intervenant lors du dépôt d'un film par CVD, d'après [Choy 03]

Le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organométallique, de l'anglais MOCVD, est une variante de la déposition CVD. Le dépôt chimique en phase vapeur consiste de façon générale en la dissociation et/ou la réaction de réactifs gazeux, appelés précurseurs, dans un milieu activé par la chaleur, la lumière ou le plasma, et suivie par la formation d'un produit solide stable. La croissance résulte de réactions homogènes en phase gazeuse et/ou de réactions hétérogènes se produisant sur une surface portée en température, conduisant à la formation de poudres ou de films, respectivement [Brevet 06]. Les dépôts sont effectués dans un dispositif constitué de trois éléments essentiels : un système d'apport du précurseur sous forme gazeuse, un réacteur et un système d'évacuation des gaz. La technique MOCVD doit sa spécificité à l'utilisation de précurseurs organométalliques, composés constitués d'atomes métalliques liés à des radicaux organiques. Ces précurseurs ont des températures de décomposition ou de pyrolyse inférieures aux halogénures et hydrures utilisés en CVD classique, permettant ainsi d'abaisser les températures de croissance. Le dépôt d'un film mince par toutes technique CVD confondues est un procédé hors équilibre. Il constitue un système chimique complexe dans lequel interviennent des réactions en phase gazeuse, à la surface du substrat, de la chimisorption et de la désorption, selon les étapes suivantes, illustrées par la figure 3.5.6 :

1. Vaporisation du précurseur liquide.
2. Transport des espèces gazeuses dans le réacteur.
3. Réaction en phase gazeuse des réactifs et formation d'espèces intermédiaires.
4. Adsorption des réactifs gazeux à la surface du substrat chauffé et réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, qui produit les espèces déposées et des produits de réaction.

5. Diffusion des atomes sur la surface du substrat jusqu'à des sites préférentiels qui favorisent la nucléation et entraînent la croissance du film.
6. Élimination des produits de réaction de la couche limite par diffusion ou convection.
7. Transport du précurseur n'ayant pas réagi et des produits de réaction en dehors du réacteur.

La formation de films denses est obtenue par réaction hétérogène, alors qu'une combinaison des réactions homogènes et hétérogènes conduit à la formation de revêtements poreux. D'autre part, la réaction hétérogène conduit à différents types de microstructure selon la température du substrat et la concentration de la phase gazeuse en espèces réactives : microcristal et polycristal constitués de grains colonnaires ou équiaxes par exemple. Le procédé et les paramètres de dépôt affectent ainsi la microstructure finale des films et les propriétés qui en découlent, en jouant sur le mode de nucléation et de croissance du film.

Déposition d'alliage Tellure par MOCVD

Les alliages de Ge-Sb-Te et de tellure très légèrement dopés par Sb et Ge déposés par MOCVD ont été fabriqués par le laboratoire MDM utilisant un réacteur MOCVD AIXTRON 200/4 [Longo 08]. Le substrat de déposition est un wafer de silicium (001) de 4 *inches* (environ 102 mm) oxydé thermiquement à la surface (50 nm de SiO_2). Les précurseurs organométalliques *tetrakis-diméthylamino-germanium* (TDMAGe), *tris-diméthylamino-antimony* (TDMASb) et du *diisopropyl-telluride* (DiPTe) de chez la société *SAFCTM*, ont été utilisés. Les principaux paramètres de déposition sont listés dans le tableau 3.10. En jouant avec des faibles variations de ces paramètres a été possible obtenir les deux séries d'échantillons listées au chapitre application aux tableaux 6.5 et 6.4.

TABLEAU 3.10: paramètres de déposition d'alliage Ge-Sb-Te par MOCVD.

TDMAGe		$[N(CH_3)_2]_4Ge$
TDMASb		$[N(CH_3)_2]_3Sb$
DiPTe		$(C_3H_7)_3Te$
Gaz portant		N_2
Débit précurseur	$[ml\ min^{-1}]$	3000 - 4500
Pression partial précurseur	$[mbar]$	10 - 100
Pression de déposition	$[mbar]$	100 - 450
Température du substrat	$[^{\circ}C]$	300 - 400

Chapitre 4

Méetrologie thermique des matériaux couches minces

La métrologie thermique des matériaux pour la micro-électronique comme ceux mis en œuvre dans les PCRAM implique d'utiliser des méthodes adaptées aux dimensions des éléments constituant les dispositifs étudiés (échelles sous-micrométriques) et pouvant être mises en œuvre dans les conditions environnementales de fonctionnement de ces systèmes (température de l'ordre de 600°C). La littérature est riche de nombreuses méthodes de mesures des propriétés thermiques reposant sur l'étude dans le domaine temporel ou fréquentiel des phénomènes transitoires. Chaque méthode est caractérisée par une résolution spatiale qui dépend de la longueur caractéristique de diffusion l de la chaleur. Cette longueur est fonction de la résolution temporelle du dispositif $\tau = 1/f$ et de la diffusivité thermique du matériau selon l'équation $l = \sqrt{a\tau/\pi}$. Un procédé basses fréquences, $f \in (\text{kHz-MHz})$, est plus adapté à la mesure des résistances thermiques de couches minces alors qu'un procédé haute fréquence permet de discriminer les RTC entre chaque couche. Plusieurs techniques sont ainsi adaptées à ces besoins, une liste des principales techniques est donnée sur le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1: temps caractéristiques et échelle de mesure^{††} de différents dispositifs de métrologie thermique, d'après [Schick 11].

Méthode	τ (s)	f (Hz)	l (m)	Traceur	Contact
3ω	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^4 - 10^5$	10^{-5}	Mesure de Résistance électrique	OUI
SThM [†]	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^4 - 10^5$	10^{-5}	Mesure de Flux	OUI
Radiométrie	10^{-6}	10^6	10^{-7}	Rayonnement IR émis	NON
Thermoréfectométrie	$10^{-12} - 10^{-9}$	$10^9 - 10^{12}$	10^{-9}	Variation de Réflectivité	NON

[†] : Scanning Thermal Microscope (SThM). ^{††} : calculé utilisant une valeur de diffusivité thermique de $10^{-5} - 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

4.1 Radiométrie photothermique (PTR)

La radiométrie photothermique est une méthode de métrologie thermique sans contact reposant sur la mesure du rayonnement infrarouge émis par une surface en réponse à une excitation photothermique transitoire.

4.1.1 Principe

La radiométrie photothermique est une technique dont le fondement a été posé pour la première fois par Cowan [Cowan 61] et pleinement développée par Nordal en 1979 [Nordal 79]. Son principe repose sur l'utilisation d'une source lumineuse qui produit une excitation thermique. Celle-ci peut être impulsionnelle [Degiovanni 77], périodique modulée, ou aléatoire [Brahim 10, Battaglia 06] et sa distribution spatiale peut être uniforme ou d'un profil plus complexe (gaussien par exemple). Le rayonnement d'excitation est absorbé par un matériau de température de surface initialement à T_0 et d'émissivité ε . Il en résulte une élévation de température ΔT . Le flux de chaleur ainsi émis sous la forme d'un rayonnement thermique est fonction de la température de surface T et peut s'exprimer selon la loi de Stephan-Boltzmann tel que :

$$M = \varepsilon \sigma T^4 \quad (4.1.1)$$

où :

$$T = T_0 + \Delta T \quad (4.1.2)$$

d'où :

$$M_0 + \Delta M = \varepsilon \sigma (T_0 + \Delta T)^4, \quad (4.1.3)$$

avec $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ la constante de Stefan Boltzmann. Dans le cadre de l'étude par radiométrie photothermique, on cherche à exprimer la variation de température ΔT à la surface du matériau comme une fonction linéaire de la variation d'émittance ΔM . Pour ce faire il faut que la variation de température soit suffisamment faible (quelques Kelvin) pour que la variation d'émittance soit approximativement :

$$\Delta M \approx 4 \varepsilon \sigma T_0^3 \Delta T, \quad (4.1.4)$$

et donc :

$$\Delta M \propto \Delta T \quad (4.1.5)$$

Cette grandeur est mesurée via un détecteur du rayonnement thermique et convertie en signal électrique. Les variations de température de surface mesurées en radiométrie photothermique sont très faibles (~ 1 K), le signal électrique relatif au rayonnement mesuré est donc très bruité. L'analyse des données se fait ainsi plutôt dans le domaine fréquentiel que dans le domaine temporel. Ceci est d'autant plus vrai à des résolutions temporelles de l'ordre de la μ s.

Le montage convenant le mieux à ce type de fonctionnement est la radiométrie photothermique modulée en amplitude. Un amplificateur à détection synchrone mesure l'amplitude et la phase entre le signal photothermique d'excitation et la réponse en rayonnement IR de l'échantillon comme indiqué en figure 4.1.1.

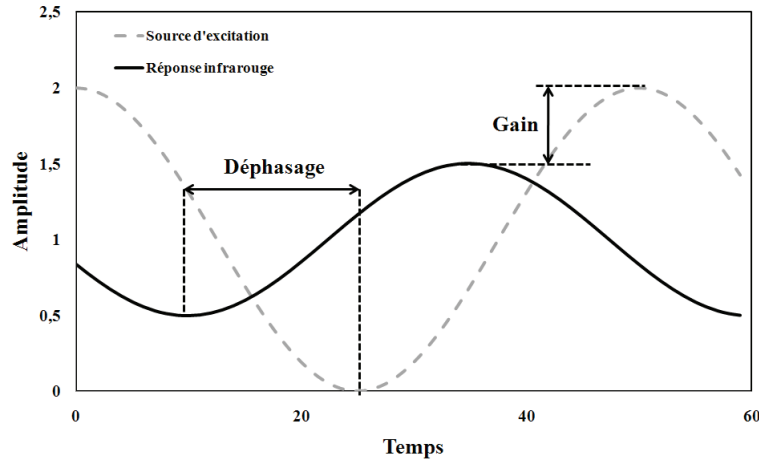


FIGURE 4.1.1: amplitude et phase des signaux d'excitation et de réponse infrarouge modulée

Les tensions mesurées sont généralement très faibles et noyées dans le bruit (< 1 mV pour un rapport signal sur bruit de 1/1000). Ainsi pour une source d'excitation sous la forme d'un flux modulé en amplitude tel que :

$$\varphi = \varphi_0 \cos(2\pi f t) \quad (4.1.6)$$

On mesure une réponse infrarouge de la forme :

$$S = A \cos(2\pi f t + \phi) \quad (4.1.7)$$

Une fonction de transfert est ainsi déterminée en effectuant un balayage de la gamme de fréquence d'intérêt. Cette dernière est choisie en fonction des dimensions caractéristiques des dépôts et de la géométrie des flux de chaleur à la surface du matériau. Or, pour l'étude de nos dépôts submicrométriques, $\tau \simeq 1 \mu s$, ce qui signifie qu'à partir de $f = 1/\tau$ le dépôt peut être considéré comme un milieu semi-infini. Les dispositifs mesurant A et ϕ travaillent généralement sur la gamme 1 Hz-1 MHz [Martinsons 98, Gervaise 00].

Les sources d'excitation optiques employées pour ces dispositifs sont généralement des faisceaux laser, utilisés car ils présentent une distribution d'énergie surfacique facilement maîtrisable comme indiqué en figure 4.1.2.

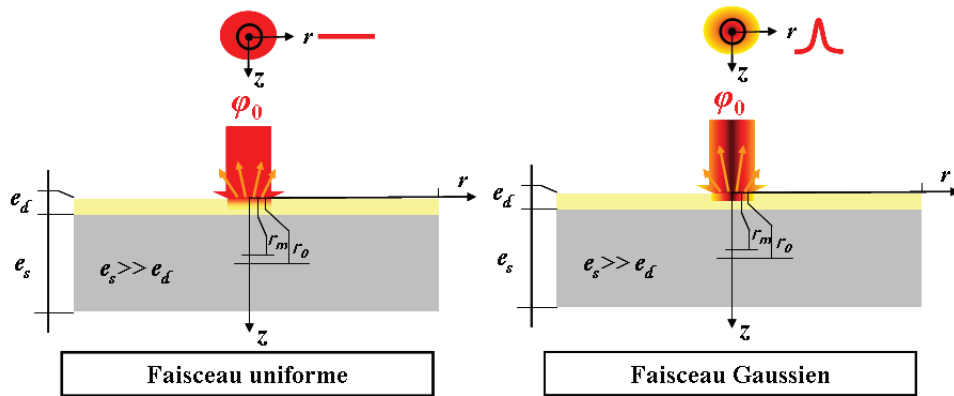


FIGURE 4.1.2: géométrie des transferts sur un montage de radiométrie photothermique modulée laser [Kusiak 06]

Les détecteurs qui mesurent le rayonnement émis par l'échantillon ne sondent qu'une faible zone, généralement circulaire et centrée sur la tache d'excitation (indiqué par le rayon r_m sur la figure 4.1.2). Ainsi le faisceau d'excitation de rayon r_0 , la zone de mesure et la zone d'émission présentent-ils une symétrie cylindrique autour de l'axe de la tache laser. La configuration étudiée ici permet de modéliser les transferts de chaleur selon une géométrie 2D axisymétrique autour de l'axe z noté sur la figure 4.1.2. Cependant, cette géométrie des transferts varie en fonction de la fréquence. Pour des matériaux moyennement diffusifs ($a \leq 10^{-5} m^2 s^{-1}$), la longueur de diffusion de la chaleur est alors d'environ 1 mm à 1 Hz, 50 μm à 1 kHz et 1 μm 1 MHz. La longueur caractéristique l de propagation de l'onde de chaleur est donc faible devant le diamètre du faisceau (en radiométrie généralement r_0 est de l'ordre du mm) à haute fréquence ($>1 kHz$).

Ainsi la géométrie liée au transfert de chaleur est considérée 2D axisymétrique à basse fréquence ($\lesssim 1 kHz$) et 1D axial à plus haute fréquence, figure 4.1.3. La limite entre haute et basse fréquence est définie par le ratio entre le diamètre de la tache laser et la profondeur de pénétration thermique l . Il est important de noter aussi que les dépôts

étudiés ici ont des dimensions dont l'épaisseur approche les longueur d'onde des sources d'excitation optiques.

A partir des données expérimentales et d'un modèle mathématique, la résistance thermique de dépôts de différentes épaisseurs est estimée par une approche inverse. Cela se fait en ajustant les résultats obtenus en amplitude ou en phase sur ceux issus du modèle via un algorithme de minimisation de Levenberg-Marquard (voir le chapitre 5 et en particulier la section 5.3.2).



FIGURE 4.1.3: simplification de la géométrie des transferts de chaleur à haute fréquence dans un dépôt

Que mesure-t-on ?

Dans le cas général de la caractérisation thermique par technique radiométrique d'une couche mince déposée sur un substrat connu, et pour un transfert 1D, la résistance thermique mesurée R_{th} est donnée par la somme $R_{th} = R_{ds} + R_d + R_{dt}$ des résistances thermiques du dépôt, R_d et des résistances thermiques de contact entre le dépôt et le substrat, R_{ds} et entre le dépôt et le transducteur métallique, R_{dt} [Battaglia 07]. Ainsi, pour discriminer la résistance du film R_d des résistances d'interface R_{dt} et R_{ds} et en déduire la conductivité k_d , il sera nécessaire de réaliser l'expérience sur des films d'épaisseurs différentes. En effet :

$$R_{th} = R_{dt} + \frac{e_d}{k_d} + R_{ds} \quad (4.1.8)$$

En représentant R_{th} mesuré en fonction de e_d comme indiqué en figure 4.1.4, il suffit d'extrapoler la courbe linéaire obtenue à $e_d = 0$ pour obtenir la valeur de l'ensemble $R_{dt} + R_{ds}$ à une température donnée puis de calculer k_d à partir de la relation (4.1.8).

4.1.2 Dispositif expérimental haute température

Dans le cadre de l'étude des matériaux utilisés dans les PCRAM, l'équipe thermocinétique a développé un dispositif de radiométrie photothermique modulé pour la métrologie thermique de dépôts submicrométriques à haute température (décrit en figure 4.1.5). Ce montage développé à partir des principes décrits ci-dessus est réalisé à partir

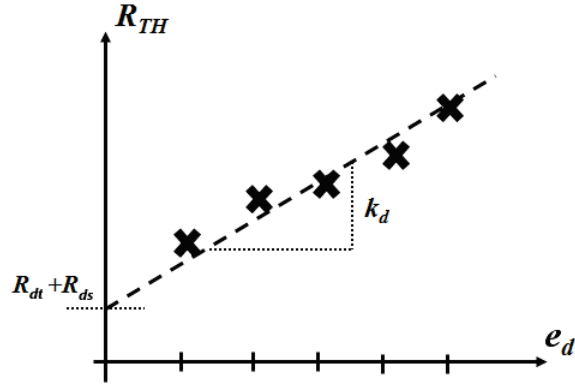


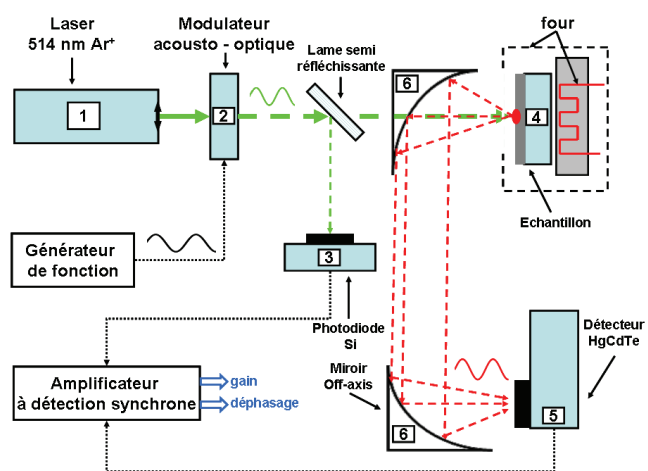
FIGURE 4.1.4: résistance thermique globale du dépôt. La pente permet de calculer k_d . L'ordonnée à l'origine permet de calculer les RTC du dépôt avec les autres couches de l'échantillon.

des travaux de *Mandelis* et al. [Mandelis 06, Mandelis 03, Ikari 99, Mandelis 98] sur les matériaux semi-conducteurs ainsi que des travaux de *Schick* et *Battaglia* [Battaglia 10b, Battaglia 07, Schick 11] sur les dépôts minces isolants et des travaux de *Martinsons* [Martinsons 98] sur les dépôts minces métalliques.

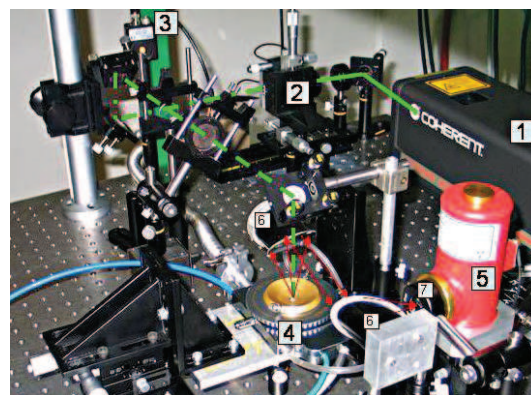
La source d'excitation utilisée ici est un laser [1] de distribution spatiale connue et pouvant être collimaté facilement. Ce faisceau est modulé périodiquement en intensité par un modulateur acousto-optique [2] permettant de faire varier périodiquement le signal optique du Hz au MHz sans détériorer le profil géométrique du faisceau laser modulé. Le signal photothermique d'excitation vient échauffer l'échantillon couche mince maintenu en température par une platine chauffante placée sous atmosphère contrôlée ou sous vide pour éviter toute détérioration de la couche mince [4] par évaporation ou oxydation. Le signal de réponse S émis par l'échantillon sous forme de rayonnement infrarouge est collecté et focalisé par un système de miroirs sur un mono-détecteur infrarouge [5]. Enfin, une photodiode rapide [3] (temps de montée de l'ordre de la nanoseconde) mesure le signal laser en sortie de modulateur afin de fournir une référence pour la mesure de l'amplitude et de la phase. L'utilisation de ce capteur placé à cet endroit est lié au fait que le modulateur acousto-optique peut retarder le signal et donc ajouter un déphasage supplémentaire variant avec la fréquence.

Spécificités

Le banc de radiométrie photothermique décrit ci-dessus est spécialement conçu pour la problématique spécifique liée aux hautes températures (de 20 à 630°C). Le choix des composants a donc été réalisé en fonction des spécificités liées à ce type de matériau. Il est composé ainsi (numérotation reportée en figure 4.1.5b) :



(a) schéma synoptique du banc expérimental



(b) photographie descriptive du montage de radiométrie photothermique modulée

FIGURE 4.1.5: montage de radiométrie photothermique modulée développé au laboratoire TREFLE.

1. Un laser Argon-ion Cohérent innova 90C émettant à la longueur d'onde de 514 nm avec une puissance de sortie de 1.5W, pour 500 mW environ reçus par l'échantillon.
2. Un modulateur acousto-optique (Isomet 1205C à cristal de PbMoO_4) piloté par un générateur de fonction Agilent 33120A balayant une plage de fréquences allant de 10Hz à 100kHz réalisant la modulation en intensité du faisceau laser suivant un signal créneau.
Ce type de matériel permet d'atteindre un rendement théorique de 85% à partir d'un pinceau laser de 0,34mm de diamètre de 514 nm de longueur d'onde.
3. Une photodiode rapide (ThorLabs DET10A/M à élément sensible en silicium dont le temps de montée est de l'ordre de 1 ns et sensible à la bande spectrale 200-1100nm) mesure le signal périodique d'excitation. Elle est connectée à la référence de l'amplificateur à détection synchrone de chez *Stanford Research*.
4. Une platine chauffante Linkam TS 1200, pouvant travailler jusqu'à 1200°C sous atmosphère contrôlée d'argon ou sous vide poussé à 10^{-6} mbar grâce à un système de pompage turbomoléculaire et ceci afin d'éviter l'oxydation. Ce système est spécialement adapté pour permettre la mesure du rayonnement infrarouge.
Les optiques de la platine sont ainsi en BaF_2 (spectre de transmission en figure 4.1.6a), un verre transparent au spectre visible et infrarouge sur toute la gamme de fonctionnement du laser et du détecteur IR.
5. Un détecteur photoconducteur (il n'est sensible qu'aux variations du flux, élimine la composante continue, il est donc peu sensible à T_0 imposé dans le four) HgCdTe Judson J15D12 étalonné en phase pour la mesure de variations de flux à la surface

de l'échantillon et convertissant le signal S en un courant électrique.

La figure 4.1.7 montre que la sensibilité est constante sur notre plage de fréquence de travail (10 Hz à 100 kHz), de plus ce type de détecteur est choisi précisément pour sa détectivité sur la large plage spectrale (2-12 μ m annoncé par le constructeur). En effet, l'étude est menée sur une large gamme de températures et ce genre de capteur est adapté pour couvrir la plage de longueurs d'onde correspondant à ce rayonnement IR.

6. Deux miroirs off-axis qui collectent et focalisent le rayonnement émis par l'échantillon sur le détecteur infrarouge. Ces miroirs sont recouverts de rhodium pour une réflexion optimale du rayonnement infrarouge ($>90\%$ pour la bande spectrale 2-10 μ m, voir figure 4.1.6c).
7. le rayonnement de la source d'excitation visible est filtré via une fenêtre AMTIR-1 (transmissions 0.7 μ m -11 μ m voir figure 4.1.6b) placée devant le détecteur.

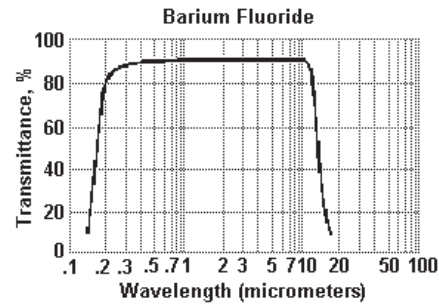
La mesure d'amplitude et de phase est réalisée par système d'amplification à détection synchrone Stanford Research SR 830 utilisant le signal électrique fourni par la photodiode $\boxtimes$ comme référence. Ce dispositif permet de détecter un signal noyé dans un bruit d'amplitude mille fois supérieure¹ [Quek 05]. Le temps d'intégration de la mesure est choisi constant à 1 s ce qui correspond à dix fois la période minimale du signal d'excitation (10Hz). Enfin une interface Labview permet de réaliser l'acquisition automatisée des courbes amplitude et phase en fonction de la fréquence et de la température T_0 de la platine chauffante.

Transducteur optique

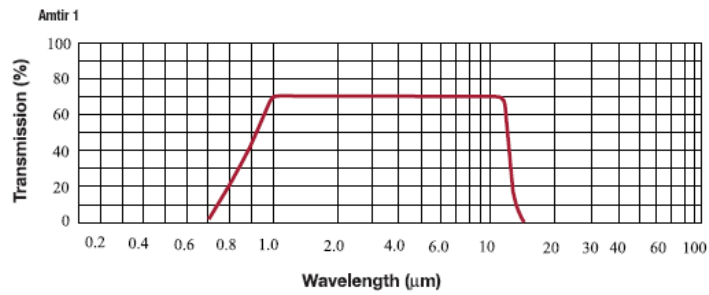
Aux échelles de nos dépôts, l'absorption d'un flux de photons ne peut plus être considérée comme un phénomène surfacique, mais doit être intégrée sur l'épaisseur du dépôt (la modélisation de ces phénomènes est abordée plus en détail dans le chapitre 5). De plus nos dépôts sont sensibles aux attaques environnementales favorisées par les hautes températures (évaporation, oxydation). Pour ces raisons, les dépôts à analyser sont recouverts d'une couche métallique de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur appelée transducteur optique (il réalise la conversion du flux de photon en flux de chaleur). Cette dernière est calculée de manière à ce que le dépôt réalise l'absorption optique du faisceau laser (la source optique est considérée absorbée lorsque 90% du flux de photon a été transféré au dépôt). Le choix du transducteur se fait ainsi selon trois critères :

- Il doit être stable à hautes températures.

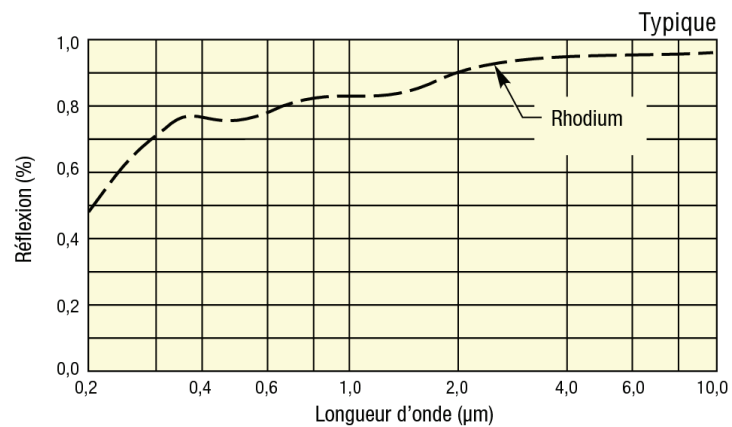
1. On s'assure au préalable que le signal électrique de fond fournit par le détecteur ne présente pas de signature en vérifiant sa densité spectrale de puissance et s'il est corrélé.



(a) spectre de transmission d'un verre de BaF_2



(b) spectre de transmission de l'AMTIR-1



(c) spectre de réflectivité du Rhodium

FIGURE 4.1.6: propriétés optiques des principaux éléments composant le montage optique du banc PTR.

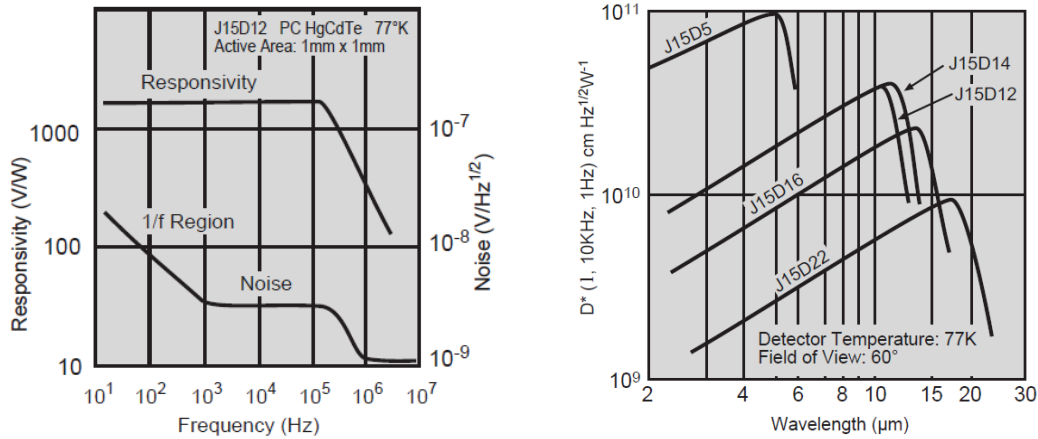


FIGURE 4.1.7: spécificité technique du détecteur J15D12

- Il doit avoir une réflectivité faible par rapport à la source laser et une bonne émissivité.
- Son épaisseur -dimensionnée pour absorber 90% du flux optique - doit être relativement faible devant l'épaisseur du dépôt et devant l .

Les matériaux les plus adaptés à ces critères sont les métaux et plus particulièrement les métaux nobles. Les dépôts à analyser sont donc recouverts d'un transducteur optique de 30 nm de platine évaporé dont le coefficient d'extinction optique κ est de 2,7. De plus ce métal est relativement absorbant (réflectivité respective de 65 % et 62 % environ pour le chrome et le platine à 514 nm) optiquement aux longueurs d'onde de travail de la source d'excitation. Ce métal est peu sensible à une attaque liée à l'environnement et sa température de fusion est plutôt élevée, $T_f^{Pt} = 1768^\circ\text{C}$. L'absorption des sources optiques utilisées dans le cadre de cette thèse (514 nm et 532 nm) par le platine est présentée en figure 4.1.8.

Enfin si le dépôt est constitué par des matériaux semi-conducteurs, des phénomènes radiatifs conséquents à la recombinaison des porteurs libres de charge peuvent se produire. Cette recombinaison engendre un rayonnement qui est fonction de la largeur de bande interdite E_g du semi-conducteur. Ce rayonnement, qui peut être aux alentours du micron peut ainsi parasiter le détecteur [Mandelis 03]. L'ajout d'un transducteur bloque ces photons et joue le rôle de barrière de photon et de barrière de Schottky en bloquant les transferts électroniques entre le métal et le semi-conducteur.

Étalonnage

La chaîne de détection (détecteur IR J15D12 + Pré-amplificateur + détection synchrone) peut elle aussi ajouter un déphasage au signal thermique mesuré lors de sa

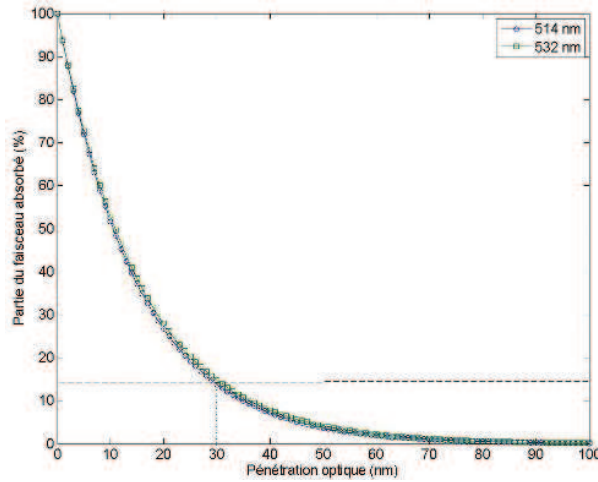


FIGURE 4.1.8: pénétration optique d'une source laser dans un film de platine évaporé.

conversion en signal électrique. L'étalonnage de ce système se fait à l'aide d'une DEL rapide Osram SPL PL90 possédant un temps de montée de 1 ns pour une longueur d'onde de 905 nm, voir figure 4.1.9a. Le détecteur mesure toujours un signal à cette longueur d'onde.

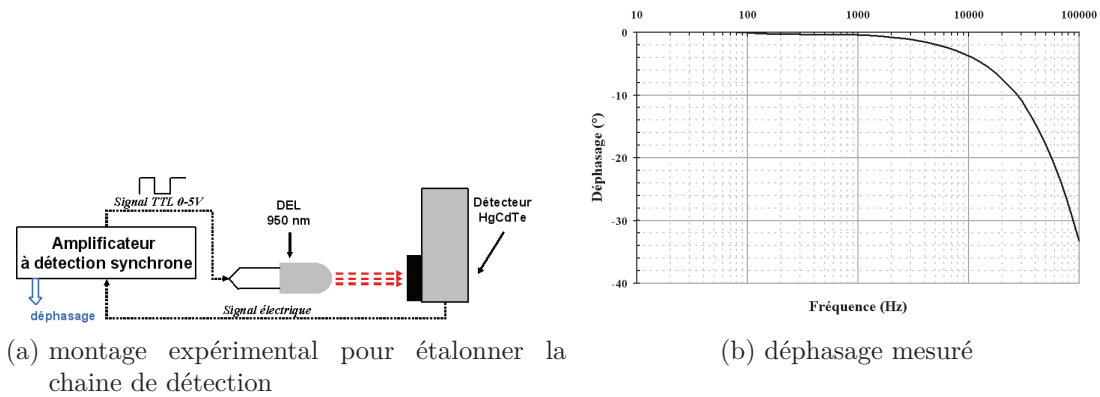


FIGURE 4.1.9: mesure du déphasage induit sur le signal de modulation par le dispositif acousto-optique

La détection synchrone réalise la mesure en utilisant comme référence son propre générateur interne. Il s'avère ainsi que le détecteur IR présente un retard, figure 4.1.9b. Ce biais en déphasage est relevé pour des signaux mesurés de fréquence supérieure à

10 kHz, une correction doit être apportée pour les déphasages mesurés au-delà de cette fréquence tel que :

$$\phi_{cor} = 2.83 \times 10^{-4} f + \phi_{mes} \quad (4.1.9)$$

L'hypothèse d'un transfert unidimensionnel dans un milieu semi-infini nous permet de réaliser un deuxième étalonnage, cette fois-ci sous la forme d'une mesure thermique. Nous avons utilisé un échantillon de tungstène cylindrique de surface polie mécaniquement à $1 \mu\text{m}$ de rugosité moyenne et de 2 mm d'épaisseur.

Les courbes en amplitude et en phase présentées en figure 4.1.10 montrent bien le comportement semi-infini de notre échantillon à partir de 200 Hz (voir modèle décrit chapitre 5) :

- Un phase à -45°
- Une amplitude qui décroît linéairement en coordonnée log-log.

Sur la figure 4.1.10-b), la courbe en phase corrigée par la relation (4.1.9) présente cependant une faible remontée après 10kHz. Cette remontée s'explique par un effet de topographie, la rugosité de surface agissant comme un dépôt résistif à la surface du matériau. Comme ce sera expliqué largement à la section 5.2, cette couche rugueuse "apparente" entraîne une hausse de l'amplitude et de la phase à haute fréquence. Ainsi pour le tungstène, une hausse d'environ 6° sur les mesures en phase est observée. Le principal obstacle de cet étalonnage repose donc sur la difficulté à obtenir un échantillon massif parfaitement plan en surface, émissif, peu réfléchissant et présentant un comportement semi-infini en phase au delà de 10 kHz.

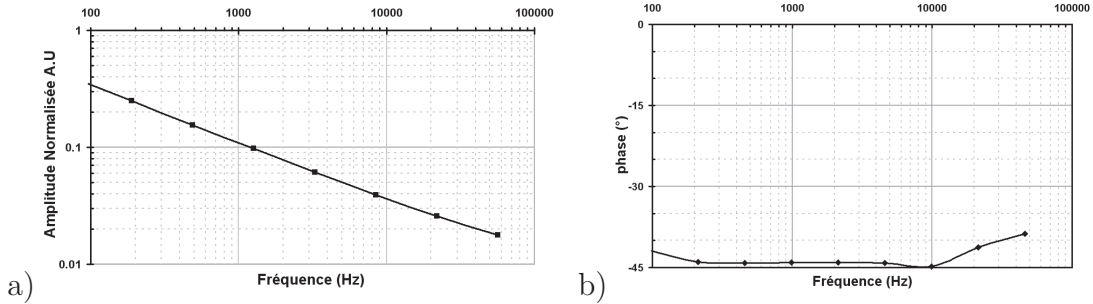


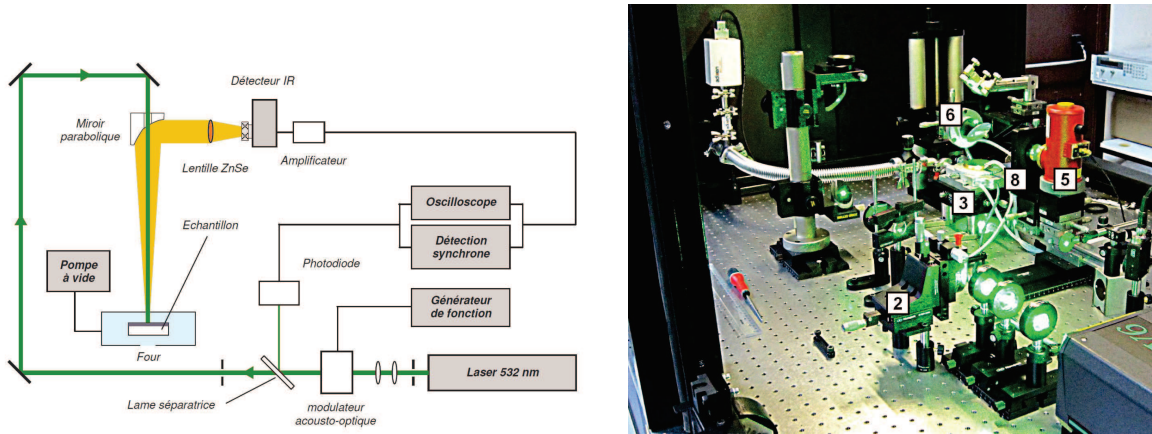
FIGURE 4.1.10: mesure en radiométrie photothermique : courbes amplitude et phase pour un échantillon de tungstène plan de 2 mm d'épaisseur.

4.1.3 Caractéristiques du banc développé au LNE

Dans le contexte d'un financement CIFRE élargi par la ANRT une convention a été mis en place entre le laboratoire TREFLE et le laboratoire LNE. L'objet de la convention

a été le transfert de technologie et connaissances depuis le laboratoire TREFLE vers le laboratoire LNE, transfert concernant la métrologie thermique à haute température de couches minces. Ainsi, sur la base du montage expérimental décrit ci-dessus un banc optique pour radiométrie photothermique modulé a été développé au laboratoire LNE selon le cahier des charges listées ci-dessous :

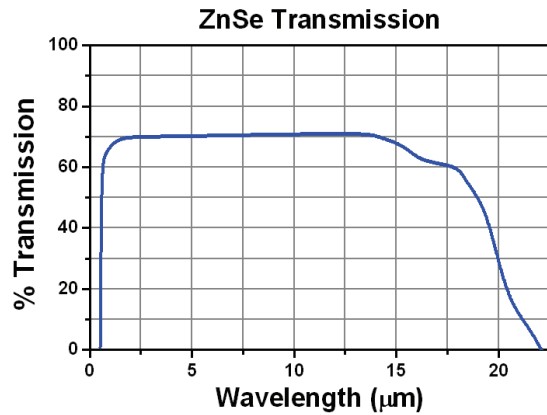
- Utilisation d'un laser 6W vanadate - YAG doublé émettant à la longueur d'onde de 532 nm (Verdi V6 de chez *Coherent*).
- Système optique conjugué utilisant un montage miroir parabolique off-axis / lentille convergente en ZnSe, [8].
- Prédiposition pour un banc permettant de réaliser sur le même montage aussi des mesures de type flash en face arrière.
- Réalisation d'un capotage laser de sécurité adapté au système laser utilisé.



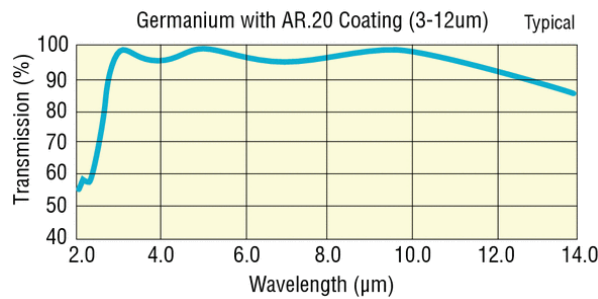
(a) schéma synoptique du montage de radiométrie photothermique modulée mis en place au LNE (b) photographie du montage de radiométrie photothermique mis en place au LNE

FIGURE 4.1.11: banc LNE

Le schéma synoptique du montage expérimental est montré en figure 4.1.11a, et la photographie du montage réalisé sont montrées sur la figure 4.1.11b. Le montage avec une lentille convergente en ZnSe à la place du miroir parabolique off-axis a été mis en œuvre car le réglage optique devient plus simple. Le spectre de transmission de ce matériau avec traitement AR/AR (2-12) μm est montré sur la figure 4.1.12a. La lentille peut absorber une fraction du rayonnement IR émis par l'échantillon, la mesure aux basses températures peut en résulter affectée. Le détecteur Judson du banc réalisé au LNE monte directement sur son hublot un filtre en germanium traité AR/AR sur la bande (3-12) μm dont le spectre de transmission est montré sur la figure 4.1.12b.



(a) spectre de transmission du ZnSe



(b) spectre de transmission du germanium

FIGURE 4.1.12: propriétés optiques des éléments spécifiques au banc LNE.

4.2 Conclusions

La radiométrie photothermique modulée est une méthode bien adaptée à la caractérisation thermique des matériaux déposés en couche mince. Par contre elle s'applique uniquement à des échantillons susceptibles d'absorber la source optique d'excitation. Si ce n'est pas le cas, le recours à une couche transducteur s'impose, bien que cela rajoute une résistance thermique à l'interface transducteur/couche-mince. L'alignement de la zone de mesure sur la tache de la source d'excitation doit être aussi extrêmement rigoureux afin de bien respecter les hypothèses du transfert 2D axisymétrique. Enfin, la sensibilité à la topographie des surfaces impose de travailler sur des échantillons polis à des degrés de rugosité inférieure au micron. Dans le cas des dépôts homogènes et plans comme ces des figures 4.2.1a et 4.2.1b la rugosité RMS² est suffisamment faible pour être négligée. Par contre pour d'autres dépôts cette rugosité RMS peut être bien plus importante comme le montre l'image AFM de figure 4.2.1c. Cette rugosité de surface influence la mesure radiométrique de différents façons, son effet doit ainsi être pris en

2. RMS : Rugosité moyenne quadratique, depuis l'anglais *Root Mean Square*. Voir annexe A.

compte. La métrologie haute température est aussi problématique dans le sens où la hausse de température active les cinétiques de réaction et favorise la diffusion d'espèces. Le plus gros inconvénient est sans doute la limite de résolution temporelle liée au détecteur (de l'ordre de la μs) qui ne permet pas d'étudier la diffusion de la chaleur dans les dépôts d'épaisseur inférieure à la centaine de nanomètre. Ce dispositif permet aisément de mesurer la résistance thermique d'un dépôt de quelques centaines de nanomètres, mais il faut de nombreuses mesures de R_d sur des dépôts de plusieurs épaisseurs afin d'estimer k_d et RTC.

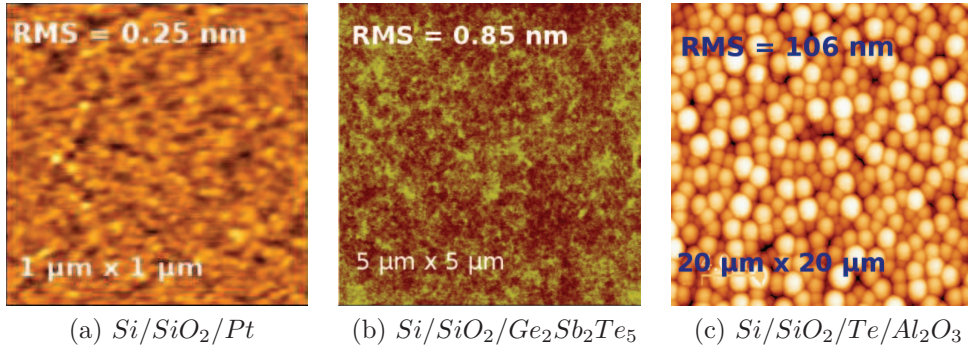


FIGURE 4.2.1: Image AFM de la surface d'échantillon de GST

Modélisation

« Une théorie nouvelle ne triomphe jamais. Ce sont ses adversaires qui finissent par mourir. »

(Max Planck)

Chapitre 5

Modélisation du transport de la chaleur dans les couches minces

La modélisation du transfert de la chaleur dans les couches minces est généralement basée sur l'équation de diffusion et donc sur la relation de Fourier liant le gradient de température au flux. En effet, les travaux issus de la littérature ont démontré que lorsque la température est de l'ordre, ou plus grande, que la température de Debye du matériau, alors la loi de Fourier devient utilisable pour des temps très courts (quelques dizaines de picosecondes pour les métaux). Ce phénomène a été clairement démontré dans la thèse de Vincent Schick (précédent le présent travail) en se basant sur des résultats expérimentaux issus d'une expérience de thermoréfectométrie picoseconde sur une couche d'aluminium puis de tungstène. Il a été observé que la température simulée par un modèle classique de diffusion basé sur la loi de Fourier, reproduit la réponse expérimentale à partir d'un temps de l'ordre de la dizaine de picoseconde.

Étant donné le domaine de température visée par notre étude (de la température ambiante jusqu'à 500°C), le domaine fréquentiel d'excitation (100 kHz au maximum) ainsi que l'épaisseur des dépôts analysés (de 100 à 800 nm), nous proposons donc une modélisation très générale du processus de diffusion de la chaleur dans l'expérience de radiométrie photothermique décrite au paragraphe précédent en nous basant sur l'équation de diffusion linéaire. Cette modélisation est très largement utilisée depuis plusieurs années ainsi que les outils mathématiques de résolution basés sur les transformées intégrales (Laplace, Fourier, Hankel,...). L'originalité de la présentation que nous faisons ici repose sur 4 points particuliers :

- La prise en compte particulière du terme source de chaleur conduisant à une formulation plus simple et plus élégante du modèle sous la forme d'un réseau d'impédances thermiques ;
- L'utilisation de nouvelles méthodes d'inversion numérique de la transformée de Laplace d'une fonction ;
- La présentation de modèles "dégénérés" à partir du modèle complet adapté à notre

configuration expérimentale ;

- La prise en compte de l'état de surface (rugosité) sur la réponse photothermique.

Ce dernier point va nous permettre de quantifier l'effet de la rugosité sur nos mesures de phase. En particulier, cela nous conduira à mieux quantifier l'influence de la forme sphérique des bulles qui sont obtenues lors de la réalisation des échantillons pour l'analyse du matériau en phase fondue.

5.1 Modèle du transfert de chaleur dans un tri-couches

5.1.1 Équation de diffusion

Nous proposons dans un premier temps de rappeler les équations de modélisation du transfert de la chaleur dans un tri-couche en nous basant sur la configuration axisymétrique d'un film mince déposé sur un substrat comme représenté sur la figure 5.1.1. Il sera aisé de généraliser l'approche présentée ici à un multi-couches.

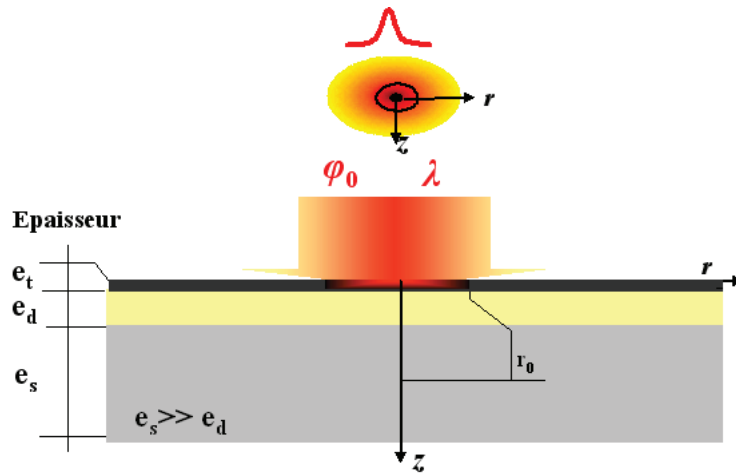


FIGURE 5.1.1: configuration d'un échantillon tri-couches.

Comme nous avons pu le voir au chapitre précédent, une couche métallique (d'épaisseur comprise entre 10 et 30 nm) joue le rôle transducteur optique et surmonte le dépôt à analyser (0,1-1µm), lui-même déposé sur un substrat de silicium (0,6 mm). La source optique laser, d'incidence normale à la surface de l'échantillon, possède une distribution gaussienne comme indiqué sur la figure 5.1.1.

Le système présente une symétrie de révolution cylindrique autour de l'axe z . Pour être tout à fait général, la résolution de l'équation de diffusion de la chaleur sera donc faite dans le système 2D axisymétrique de coordonnées cylindriques (r, z) . Le système d'équations aux dérivées partielles traduisant la diffusion de la chaleur dans chaque couche est le suivant :

Pour le transducteur :

$$\rho_t c_{pt} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_{tr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{tz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q(r, z, t), \quad 0 < z < e_t, \quad 0 < r < R_e, \quad t > 0 \quad (5.1.1)$$

Pour le dépôt :

$$\rho_d c_{pd} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_{dr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{dz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad e_t < z < e_t + e_d, \quad 0 < r < R_e, \quad t > 0 \quad (5.1.2)$$

Pour le substrat :

$$\rho_s c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_{sr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{sz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad e_t + e_d < z < e_t + e_d + e_s, \quad 0 < r < R_e, \quad t > 0 \quad (5.1.3)$$

Comme on le voit, nous avons considéré une configuration très générale où la conductivité dans le plan est différente de la conductivité transverse pour chaque couche. Le terme source q correspond à l'absorption de la source laser par le transducteur et qui suit la loi de Beer Lambert tel que :

$$q(r, z, t) = \frac{T_\lambda I_0}{\pi r_0^2} e^{-\beta_h z} e^{-(r/r_0)^2} f(t) \quad (5.1.4)$$

Dans cette relation T_λ est le coefficient de transmission de la couche transductrice pour le rayonnement incident à la longueur d'onde λ , $\beta_h = 1/z_h = 4\pi\kappa_\lambda/\lambda$ est l'inverse de la profondeur de pénétration de la chaleur du rayonnement à la longueur d'onde λ et κ_λ est le coefficient d'extinction optique du matériau à la longueur d'onde λ . gaussien du laser d'excitation intervient aussi dans la relation (5.1.4) et r_0 désigne le rayon de la tâche laser à la surface du transducteur. Enfin, I_0 est l'intensité de la source laser incidente à la surface. Nous considérons dans un premier temps que la variation temporelle de l'excitation laser s'apparente à une impulsion (fonction de Dirac), soit $f(t) = \delta(t)$. Afin de résoudre les équations aux dérivées partielles écrites précédemment, il faut définir les conditions aux limites ainsi qu'une condition initiale.

La température en face arrière de l'échantillon est imposée par la platine chauffante. Comme nous supposons à chaque fois que la source d'excitation induit de petites perturbations du champ thermique autour de sa position d'équilibre fixée par le four, nous préservons alors l'hypothèse de linéarité et nous pouvons ramener la condition de température imposée sur la face arrière du substrat à une condition homogène :

$$T = 0, \quad z = e = e_s + e_d + e_t, \quad 0 < r < R_e, \quad t > 0 \quad (5.1.5)$$

Les pertes de chaleur entre l'échantillon et le milieu ambiant à la surface du transducteur font intervenir des échanges par convection et par rayonnement. Le four étant clos,

la température de l'air ambiant est très proche de la température de régulation du four. D'autre part, la température de l'échantillon étant très proche de la température interne du four, les échanges par rayonnement sont très petits et peuvent donc être intégrés directement dans le coefficient d'échange h . Ceci conduit donc à une condition homogène à la surface de la couche transductrice de la forme :

$$-k_{tz} \frac{\partial T}{\partial z} = h T, z = 0, 0 < r < R_e, t > 0 \quad (5.1.6)$$

La condition de symétrie cylindrique se traduit par une condition d'adiabaticité sur l'axe de l'échantillon et d'autre part les pertes peuvent être légitimement négligées à la périphérie de l'échantillon étant donné la petite épaisseur de l'échantillon. Ceci se traduit donc sous la forme :

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, r = 0 \text{ et } r = R_e, 0 < z < e, t > 0 \quad (5.1.7)$$

Comme nous l'avons signalé en introduction, les résistances thermiques aux interfaces entre couches sont petites étant donné la rugosité extrêmement faible des couches. Ceci étant, elles ne peuvent être négligées car elles peuvent être du même ordre de grandeur que les résistances thermiques des couches minces étudiées. Les conditions aux interfaces s'expriment donc en fonction des résistances thermiques aux interfaces transducteur-dépôt (R_{td}) et dépôt-substrat (R_{ds}) :

$$T_t - T_d = R_{td} \varphi, z = e_t, 0 < r < R_e, t > 0 \quad (5.1.8)$$

Et :

$$T_d - T_s = R_{ds} \varphi, z = e_d, 0 < r < R_e, t > 0 \quad (5.1.9)$$

Où φ est la densité de flux de chaleur à chaque interface.

Enfin à l'instant initial, tout l'échantillon est à la température contrôlée du four, ce qui correspond (pour être en accord avec les relations (5.1.5) et (5.1.6)) à une condition initiale homogène dans tout l'échantillon :

$$T = 0, 0 \leq z \leq e, 0 \leq r \leq R_e, t = 0 \quad (5.1.10)$$

5.1.2 Résolution par utilisation des transformées intégrales (Laplace, Hankel)

Le système d'équations aux dérivées partielles exposé précédemment peut être résolu par la méthode des transformées intégrales. Cette méthode a notamment l'avantage de conduire à une solution semi-analytique de la température à l'endroit de la mesure (dans l'espace transformé). Dans un premier temps la transformée de Laplace est appliquée

sur la variable temporelle t de la température et de la densité de flux. Ceci conduit respectivement à :

$$\theta(r, z, p) = \mathcal{L}\{T(r, z, t)\} = \int_0^\infty T(r, z, t) e^{-pt} dt \quad (5.1.11)$$

$$\psi(r, z, p) = \mathcal{L}\{\varphi(r, z, t)\} = \int_0^\infty \varphi(r, z, t) e^{-pt} dt \quad (5.1.12)$$

Signalons qu'un des avantages de la transformée de Laplace est son lien direct avec la transformée de Fourier lorsque la température initiale est nulle. Ceci implique que la simple transformation $p = j\omega = j2\pi f$ conduit à obtenir l'expression de la température dans le domaine fréquentiel.

En appliquant cette transformée aux relations (5.1.1), (5.1.2) et (5.1.3) on obtient le nouveau système d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\rho_t c_{pt} [p\theta(r, z, p)] = \frac{k_{tr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + k_{tz} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + Q(r, z, p), \quad 0 < z < e_t, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.13)$$

$$\rho_d c_{pd} [p\theta(r, z, p)] = \frac{k_{dr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + k_{dz} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad e_t < z < e_t + e_d, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.14)$$

$$\rho_s c_{ps} [p\theta(r, z, p)] = \frac{k_{sr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + k_{sz} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad e_t + e_d < z < e_t + e_d + e_s, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.15)$$

Comme $\mathcal{L}\{\delta(t)\} = 1$, la transformée de Laplace de la relation (5.1.4) donne :

$$Q(r, z, p) = \frac{T_\lambda I_0}{\pi} \beta_h e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - \beta_h z} \quad (5.1.16)$$

En utilisant la condition initiale (5.1.10), les équations (5.1.13), (5.1.14) et (5.1.15) se simplifient sous la forme :

$$\rho_t c_{pt} p\theta(r, z, p) = \frac{k_{tr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + k_{tz} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + Q(r, z, p), \quad 0 < z < e_t, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.17)$$

$$\rho_d c_{pd} p\theta(r, z, p) = \frac{k_{dr}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + k_{dz} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad e_t < z < e_t + e_d, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.18)$$

$$\rho_s c_{p_s} p \theta(r, z, p) = \frac{k_{s_r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + k_{s_z} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad e_t + e_d < z < e_t + e_d + e_s, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.19)$$

Nous appliquons maintenant la transformée de Laplace sur les conditions aux limites (5.1.5), (5.1.6), (5.1.7), (5.1.8), et (5.1.9), ce qui conduit à :

$$\theta = 0, \quad z = e, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.20)$$

$$-k_{t_z} \frac{\partial \theta}{\partial z} = h \theta, \quad z = 0, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.21)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = 0, \quad r = 0 \text{ et } r = R_e, \quad 0 < z < e \quad (5.1.22)$$

$$\theta_t - \theta_d = R_{td} \psi, \quad z = e_t, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.23)$$

$$\theta_d - \theta_s = R_{ds} \psi, \quad z = e_d, \quad 0 < r < R_e \quad (5.1.24)$$

Du fait de la symétrie cylindrique et de 5.1.22, nous pouvons appliquer la transformée de Hankel [Abramowitz 65] selon la variable d'espace r sur la température et le flux. Par définition ces transformées s'écrivent :

$$\bar{\theta}(\alpha, z, p) = \mathcal{H} \{ \theta(r, z, p) \} = \int_0^{R_e} \theta(r, z, p) r J_0(\alpha r) dr \quad (5.1.25)$$

$$\bar{\psi}(\alpha, z, p) = \mathcal{H} \{ \psi(r, z, p) \} = \int_0^{R_e} \psi(r, z, p) r J_0(\alpha r) dr \quad (5.1.26)$$

J_0 est la transformée de Bessel de première espèce d'ordre 0. L'intégrale a été bornée ici à R_e puisqu'elle n'est plus définie au delà. Néanmoins, rien n'empêche bien sûr de laisser la borne supérieure tendre vers l' ∞ pour retrouver la définition générale de la transformée de Hankel. En appliquant cette transformation sur les équations (5.1.17), (5.1.18) et (5.1.19) on trouve le nouveau système d'équations différentielles suivant :

$$\rho_t c_{p_t} p \bar{\theta}(\alpha, z, p) = -k_{t_r} \alpha^2 \bar{\theta} + k_{t_z} \frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} + \bar{Q}(\alpha, z, p), \quad 0 < z < e_t \quad (5.1.27)$$

$$\rho_d c_{p_d} p \bar{\theta}(\alpha, z, p) = -k_{d_r} \alpha^2 \bar{\theta} + k_{d_z} \frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2}, \quad e_t < z < e_t + e_d \quad (5.1.28)$$

$$\rho_s c_{p_s} p \bar{\theta}(\alpha, z, p) = -k_{s_r} \alpha^2 \bar{\theta} + k_{s_z} \frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2}, \quad e_t + e_d < z < e_t + e_d + e_s \quad (5.1.29)$$

Soit :

$$\frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} - \left(\frac{\rho_t c_{p_t} p + k_{t_r} \alpha^2}{k_{t_z}} \right) \bar{\theta} + \frac{\bar{Q}(\alpha, z, p)}{k_{t_z}} = 0, \quad 0 < z < e_t \quad (5.1.30)$$

$$\frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} - \left(\frac{\rho_d c_{p_d} p + k_{d_r} \alpha^2}{k_{d_z}} \right) \bar{\theta} = 0, \quad e_t < z < e_t + e_d \quad (5.1.31)$$

$$\frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} - \left(\frac{\rho_s c_{p_s} p + k_{s_r} \alpha^2}{k_{s_z}} \right) \bar{\theta} = 0, \quad e_t + e_d < z < e_t + e_d + e_s \quad (5.1.32)$$

L'application de la transformée de Hankel sur la relation (5.1.16) donne :

$$\bar{Q}(z, \alpha) = \frac{T_\lambda I_0}{\pi r_0^2} \beta_h e^{-\left(\frac{\alpha r_0}{2}\right)^2 - \beta_h z} \quad (5.1.33)$$

L'application de la transformée de Hankel sur les conditions aux limites (5.1.20), (5.1.21), (5.1.22), (5.1.23) et (5.1.24) conduit à :

$$\bar{\theta} = 0, \quad z = e \quad (5.1.34)$$

$$-k_{t_z} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} = h_s \bar{\theta}, \quad z = 0 \quad (5.1.35)$$

$$J_1(\alpha R_e) = 0, \quad 0 < z < e \quad (5.1.36)$$

$$\bar{\theta}_t - \bar{\theta}_d = R_{td} \bar{\psi}, \quad z = e_t \quad (5.1.37)$$

$$\bar{\theta}_d - \bar{\theta}_s = R_{ds} \bar{\psi}, \quad z = e_d \quad (5.1.38)$$

La relation (5.1.36) est une équation transcendante possédant une infinité de solutions. Ces solutions pouvant être approximées telles que :

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 0 \\ \alpha_n R_e &\approx \pi \left(n + \frac{1}{4} \right) - \frac{3}{8\pi \left(n + \frac{1}{4} \right)} \end{aligned} \quad (5.1.39)$$

Seules ces valeurs de α seront utilisables.

On voit que l'application successive des deux transformées intégrales a donc permis de remplacer le problème de la résolution d'une équation aux dérivées partielles par celui d'une équation différentielle dont la solution est de la forme :

$$\bar{\theta}(\alpha, z, p) = A_i \exp(-\gamma_i z) + B_i \exp(\gamma_i z) + S_p, \quad i = t, d, s \quad (5.1.40)$$

Avec :

$$\gamma_i = \sqrt{\frac{\rho_i c_{pi} p + k_{ir} \alpha^2}{k_{iz}}}$$

Les constantes d'intégration A_i et B_i pour chaque couche vont être obtenues à partir des conditions aux limites (5.1.34), (5.1.35), (5.1.37) et (5.1.38). La solution particulière S_p apparait seulement pour la couche transductrice où le terme source existe.

Pour revenir au domaine spatial réel il faut appliquer la transformée inverse de Hankel qui est définie tel que :

$$\theta(r, z, p) = \mathcal{H}^{-1} \{ \bar{\theta}(\alpha, z, p) \} = \int_0^\infty \bar{\theta}(\alpha, z, p) \alpha J_0(\alpha r) d\alpha \quad (5.1.41)$$

Néanmoins nous avons vu que seules des valeurs particulières de α pouvaient être utilisées afin de satisfaire à la condition de flux nul à la périphérie de l'échantillon. Il va donc falloir remplacer l'intégrale de la relation (5.1.41) par une somme discrète et la transformée inverse de Hankel s'écrit alors :

$$\theta(r, z, p) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2 J_0(\alpha_n r)}{R_e^2 J_0(\alpha_n R_e)^2} \bar{\theta}(\alpha_n, z, p) \quad (5.1.42)$$

La moyenne de la température en $z = 0$ sur la zone de mesure assimilée à un disque de rayon r_m est :

$$\langle \theta_0(p) \rangle = \frac{2}{r_m^2} \int_0^{r_m} \theta_0(r, p) r dr \quad (5.1.43)$$

Comme $\int_0^{r_m} r J_0(\alpha r) dr = r_m J_1(\alpha r) / \alpha$ et en tronquant la série infinie à une valeur N suffisamment grand, on obtient finalement :

$$\langle \theta_0(p) \rangle = \sum_{n=0}^N \frac{4 J_1(\alpha_n r_m)}{r_m \alpha_n R_e^2 J_0(\alpha_n R_e)^2} \cdot \frac{r_0^2 e^{-\frac{\alpha_n^2 r_0^2}{8}}}{4} \cdot Z(\alpha_n, p)$$

Pour simplicité la forme explicite de la fonction de transfert $Z(\alpha_n, p)$ est donnée à la section 5.1.4.3. Pour $n = 0$, on a $\alpha_0 = 0$ et il apparaît donc une singularité que l'on résout en constatant que :

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{J_1(\alpha r_m)}{\alpha} = \frac{r_m}{2}$$

Ce qui conduit à :

$$\langle \theta_0(p) \rangle = \frac{r_0^2}{2R^2} \cdot Z(\alpha_0, p) + \sum_{n=1}^N \frac{J_1(\alpha_n r_m)}{r_m \alpha_n R_e^2 J_0(\alpha_n R_e)^2} \cdot \frac{r_0^2 e^{-\frac{\alpha_n^2 r_0^2}{8}}}{4} \cdot Z(\alpha_n, p) \quad (5.1.44)$$

Enfin, le retour à la variation temporelle de la température est réalisé en effectuant une transformée inverse de Laplace tel que :

$$T(r, z, t) = \mathcal{L}^{-1} \{ \theta(r, z, p) \} = \frac{1}{2\pi j} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(r, z, p) e^{pt} dp \quad (5.1.45)$$

Cette étape fait l'objet du paragraphe suivant.

5.1.3 Inversion numérique de la transformée de Laplace

L'opération d'inversion numérique de la transformée de Laplace d'une fonction est délicate selon la variation de la fonction. Il existe des dizaines d'algorithmes pour effectuer cette inversion numérique. Quelques papiers [Duffy 93, Davies 79] proposent une étude comparative de ces algorithmes qui se regroupent en 4 catégories : décomposition de série de Fourier, décomposition sur les fonctions de Laguerre, combinaison des fonctionnelles de Gaver, calcul complexe sur les contours de Bromwich. Nous avons testé 3 algorithmes parmi les plus connus : l'algorithme de Gaver-Stehfest [Stehfest 70], l'algorithme de de Hoog [de Hoog 82] et celui de Den Iseger [Den Iseger 06]. L'algorithme de Gaver-Stehfest est basé sur la relation de Post-Widder qui, étant donné la fonction transformée $F(p)$, donne l'approximation de $f(t)$ sous la forme :

$$f(t) = \frac{\ln 2}{t} \sum_{i=1}^N V_i F\left(\frac{\ln 2}{t} i\right) \quad (5.1.46)$$

Où les éléments du vecteur $\mathbf{V}$ sont calculés par :

$$V_i = (-1)^{i+\frac{N}{2}} \sum_{k=\frac{i+1}{2}}^{\min(i, \frac{N}{2})} \frac{k^{N/2} (2k)!}{(N/2 - k)! k! (k-1)! (i-k)! (2k-i)!} \quad (5.1.47)$$

Les algorithmes de de Hoog and de Den Iseger sont basés sur la définition de la transformée inverse de Laplace :

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} F(p) e^{pt} dp \quad (5.1.48)$$

Où γ est tel que le contour d'intégration passe à la droite de toutes les singularités de F . Après quelques manipulations algébriques cette dernière relation se met sous la forme :

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} e^{\gamma t} \int_0^\infty \operatorname{Re} [F(p) e^{i\omega t}] d\omega \quad (5.1.49)$$

Où $p = \gamma + i\omega$. En utilisant la méthode d'intégration des trapèzes avec un pas π/T , cette intégrale est approximée par :

$$f(t) \approx \frac{1}{2\pi} e^{\gamma t} \left[\frac{F(\gamma)}{2} + \sum_{k=1}^\infty \operatorname{Re} \left[F\left(\gamma + \frac{ik\pi}{T}\right) e^{i\omega t} \right] e^{ik\pi t/T} \right] \quad (5.1.50)$$

Malheureusement, cette série converge très lentement. *De Hoog* utilise un accélérateur de type Padé pour approximer la série sous la forme de fractions dont les numérateurs et dénominateurs se définissent par récurrence. L'approche de *den Iseger* est assez différente dans le sens où il utilise une méthode de quadrature pour approximer l'intégrale. Sans entrer dans les détails, la solution est obtenue comme une combinaison de transformées de Fourier inverses utilisant les nombres de Christophel. D'autre part, cet algorithme ne nécessite pas la connaissance des points de singularités alors que l'algorithme de *de Hoog* a besoin d'une estimation de γ . Il faut d'autre part insister sur le fait que la technique de *den Iseger* nécessite un pas de temps constant et un instant initial nul alors que les techniques de *Stehfest* et de *de Hoog* permettent le calcul de la transformée inverse à n'importe quel instant et sont donc efficaces sur une échelle de temps logarithmique.

Les simulations que nous avons réalisées ont porté tout d'abord sur la réponse à un Dirac de flux à la surface d'un milieu semi infini (conductivité k et diffusivité a) en prenant en compte l'absorption du flux sur une épaisseur $1/\beta$. La solution à ce problème 1D est :

$$H(z, p) = \frac{\beta}{k(\beta^2 - \gamma^2)} \left(\frac{\beta}{\gamma} e^{-\gamma z} - e^{-\beta z} \right) \quad (5.1.51)$$

Avec $\gamma = \sqrt{p/a}$. Donc :

$$H(z=0, p) = \frac{\beta}{k(\beta^2 - \gamma^2)} \left(\frac{\beta}{\gamma} - 1 \right) \quad (5.1.52)$$

La transformée inverse de Laplace par les 3 techniques est représentée sur la figure 5.1.2-*i*). On voit que les 3 techniques donnent le même résultat sur une gamme de temps assez large.

Supposons maintenant que l'on s'intéresse à un flux sous la forme d'un créneau de longueur τ appliqué sur ce milieu semi infini. La solution à ce problème est :

$$H_\tau(z=0, p) = H(z=0, p) \frac{1 - e^{-\tau p}}{p} \quad (5.1.53)$$

La transformée inverse est représentée sur la figure 5.1.2-*ii*) et là encore on constate une très bonne adéquation entre les 3 techniques.

Considérons enfin que le flux est appliqué sous la forme d'un peigne de Dirac où chaque impulsion est de durée τ et est séparée de la précédente d'une valeur de temps T . La solution à ce nouveau problème est alors :

$$H_{\tau,T}(z=0,p) = H_{\tau}(z=0,p) \frac{1}{1 - e^{-Tp}} \quad (5.1.54)$$

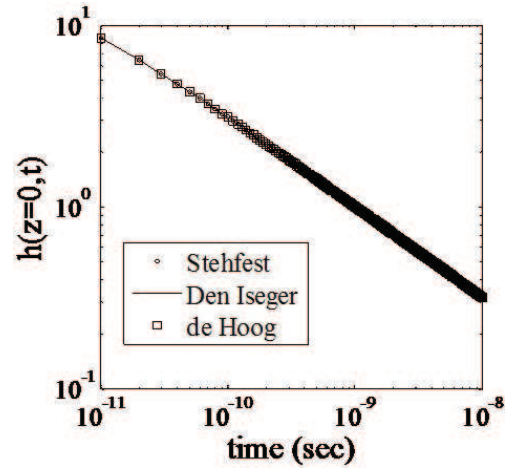
Cette fois-ci, comme le montre la figure 5.1.2-*iii*), les transformées de *Stehfest* et de *Hoog* se révèlent incapables de simuler la réponse dans le domaine temporel alors que la transformation de *den Iseger* permet de retrouver la bonne solution qui peut être aussi calculée par :

$$h_{\tau,T}(z=0,p) = \mathcal{L}^{-1} \{H_{\tau,T}(z=0,p)\} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{L}^{-1} \{H_{\tau}(z=0,p)\}_{t+nT}, \quad 0 \leq t \leq T \quad (5.1.55)$$

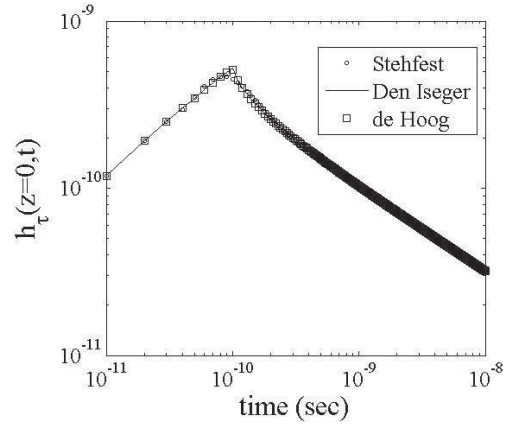
Ceci confirme un résultat bien connu qui est que les transformées inverses basées sur les combinaisons de fonctionnelles sont inappropriées pour traiter des fonctions comportant des périodicités ou des distributions.

Concluons ce paragraphe en insistant sur le fait que la transformée inverse de Laplace n'est pas nécessaire dans le cas d'excitation modulée puisque nous avons vu que la variable de Laplace s'exprime directement en fonction de la fréquence ($p = j\omega$).

i) rel. (5.1.52)



ii) rel. (5.1.53)



iii) rel. (5.1.54) et comparaison avec la solution exacte (5.1.55).

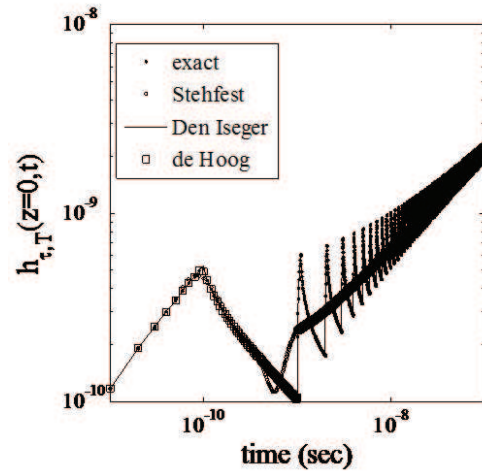


FIGURE 5.1.2: transformées inverses des relations (5.1.52, 5.1.53 et 5.1.54) par 3 techniques numériques.

5.1.4 Formulation d'une solution semi-analytique générale en impédances thermiques

Nous avons vu que les équations du transfert de la chaleur dans la configuration présentée en figure 5.1.1 peuvent se résoudre de façon analytique. Il est séduisant d'obtenir une formulation analytique qui puisse s'adapter à toutes sortes de configurations telles que, par exemple, un ensemble constitué par la juxtaposition de plusieurs couches d'indice i avec des termes sources éventuellement présents dans ces couches, et ceci en 1D ou en 2D axisymétrique [Maillet 00]. La représentation en impédances thermiques se prête bien à cela. Cette représentation découle de la formulation du problème à l'aide de quadripôles thermiques qui permet de lier simplement le flux et la température, exprimées après transformée de Laplace, sur une face de la couche aux mêmes quantités sur l'autre face.

5.1.4.1 Diffusion dans une couche

Dans le cas de la diffusion 2D axisymétrique dans une couche d'épaisseur e_i , de conductivité thermique k_i et de diffusivité thermique a_i , le quadripôle découle directement de la solution obtenue à la relation (5.1.40) avec $S_p = 0$ et il est représenté sur la figure 5.1.3 avec :

$$A_i = D_i = \cosh(\gamma_i e_i), \quad B_i = \frac{\sinh(\gamma_i e_i)}{k_i \gamma_i}, \quad C_i = k_i \gamma_i \sinh(\gamma_i e_i) \quad (5.1.56)$$

$$\text{Et : } \gamma_i = \sqrt{\frac{\rho_i c_{p_i} p + k_{ir} \alpha^2}{k_{iz}}}.$$

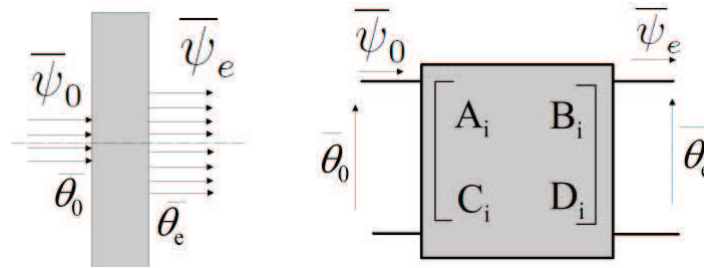


FIGURE 5.1.3: représentation du problème de diffusion 2D axi dans une couche d'épaisseur e à partir de la méthode des quadripôles.

On montre facilement (voir l'ouvrage de D. maillet et al. [Maillet 00]) qu'une représentation équivalente est obtenue sous la forme du réseau d'impédances thermiques représenté sur la figure 5.1.4, avec :

$$Z_1^i = \frac{A_i - 1}{C_i} = \frac{\cosh(\gamma_i e_i) - 1}{k_i \gamma_i \sinh(\gamma_i e_i)} \quad (5.1.57)$$

Et :

$$Z_2^i = \frac{1}{C_i} = \frac{1}{k_i \gamma_i \sinh(\gamma_i e_i)} \quad (5.1.58)$$

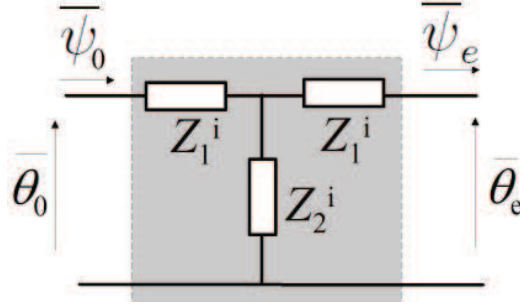


FIGURE 5.1.4: représentation en impédances thermiques du problème de diffusion dans une couche.

5.1.4.2 Réseau équivalent pour le problème avec source

La prise en compte d'un terme source dans la couche précédente reste "modélisable" par la technique des quadripôles. Si $\bar{Q}(\alpha, z, p)$ est la double transformée (Laplace suivi de Hankel) du terme source $q(r, z, t)$ alors Maillet et al. [Maillet 00] ont montré que le réseau d'impédances équivalent est celui représenté sur la figure 5.1.5. Dans cette représentation le terme source est décrit à partir d'un terme assimilable à un générateur de courant ($\bar{Y}$) et un générateur de tension ($\bar{X}$). La formulation par quadripôle est alors :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_0 \\ \bar{\psi}_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_e \\ \bar{\psi}_e \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \bar{X} \\ \bar{Y} \end{bmatrix} \quad (5.1.59)$$

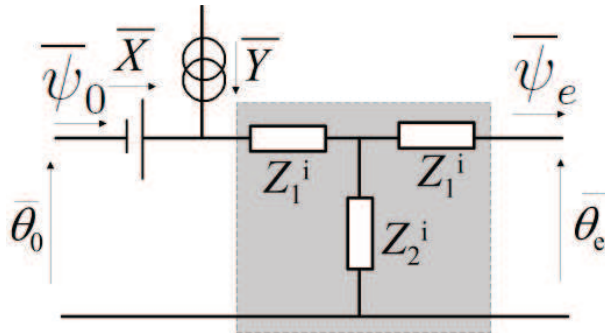


FIGURE 5.1.5: réseau d'impédances thermiques équivalent pour le problème de diffusion dans une couche avec source.

Avec :

$$\bar{X} = \int_0^e \frac{1}{k_i} \bar{Q}(z, \alpha, p) \frac{\sinh(\gamma_i z)}{\gamma_i} dz \quad (5.1.60)$$

et :

$$\bar{Y} = \int_0^e \bar{Q}(z, \alpha, p) \cosh(\gamma_i z) dz \quad (5.1.61)$$

Une étude récente [Pailhes 12] a montré qu'il est préférable de remplacer les fonctions hyperboliques par leur expression avec la fonction exponentielle. En effet, lorsque le terme $e_i \sqrt{p/a_i}$ devient supérieur ou égal à 700 (cas de temps très court et d'une grande épaisseur e_i) alors il n'est plus possible de calculer numériquement son exponentielle. En effectuant les transformations des fonctions hyperboliques à partir de la fonction exponentielle :

$$\cosh(\gamma_i e_i) = e^{\gamma_i e_i} \frac{1 + e^{-2\gamma_i e_i}}{2} \quad (5.1.62)$$

Et :

$$\sinh(\gamma_i e_i) = e^{\gamma_i e_i} \frac{1 - e^{-2\gamma_i e_i}}{2} \quad (5.1.63)$$

que l'on remplace dans la formulation du quadripôle. On obtient alors :

$$\begin{bmatrix} \bar{\theta}_0 \\ \bar{\Phi}_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{\gamma_i e_i} \\ e^{\gamma_i e_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \widetilde{A}_i & \widetilde{B}_i \\ \widetilde{C}_i & \widetilde{A}_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_e \\ \bar{\Phi}_e \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \frac{\widetilde{A}_i - e^{-\gamma_i e_i} \bar{Y}}{\widetilde{C}_i} e^{-\gamma_i e_i} \\ \bar{Y} e^{-\gamma_i e_i} \end{bmatrix} \quad (5.1.64)$$

Avec :

$$\widetilde{A}_i = \frac{1 + e^{-2\gamma_i e_i}}{2}, \quad \widetilde{B}_i = \frac{1 + e^{-2\gamma_i e_i}}{2 k_i \gamma_i}, \quad \widetilde{C}_i = k_i \gamma_i \frac{1 + e^{-2\gamma_i e_i}}{2} \quad (5.1.65)$$

Cette nouvelle représentation permet d'exprimer la température sur chaque face en fonction des flux et indépendamment de l'exponentielle à argument positif. Pour s'en convaincre nous pouvons par exemple exprimer la température sur la face en $z = 0$ en fonction des flux sur les face en $x = 0$ et $x = e$, ce qui conduit à :

$$\bar{\theta}_0 = \frac{\widetilde{A}_i \bar{\Phi}_0 + (\bar{Y} - \bar{\Phi}_e) e^{-\gamma_i e_i}}{\widetilde{C}_i}$$

Il a été montré d'autre part que lorsque le terme source est uniforme et égal à $q_0(r, t)$ (donc indépendant de z), le réseau de la figure 5.1.5 est équivalent à celui représenté sur la figure 5.1.6, avec :

$$\bar{Y}' = \int_0^e \bar{Q}_0(\alpha, p) \cosh(\gamma z) dz = \bar{Q}_0(\alpha, p) \frac{\sinh(\gamma_i e)}{\gamma_i} \quad (5.1.66)$$

et :

$$\begin{aligned} Z'_1 &= \frac{\bar{A}-1}{\bar{C}} \\ Z'_2 &= \frac{\bar{D}-1}{\bar{C}} \\ Z'_3 &= \frac{1}{\bar{C}} \end{aligned} \quad (5.1.67)$$

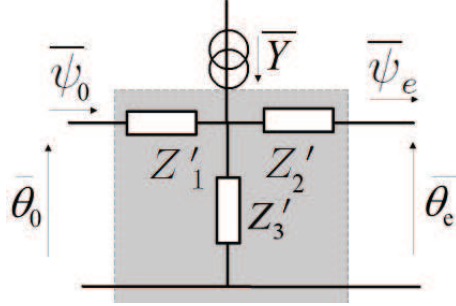


FIGURE 5.1.6: réseau équivalent lorsque la terme source est indépendant de z .

En effet, le réseau de la figure 5.1.6 nous conduit à écrire :

$$\bar{\psi}_0 + \bar{Y}' = \frac{1}{Z'_3} \bar{\theta}^i + \bar{\psi}_e \quad (5.1.68)$$

D'autre part, on a aussi :

$$\bar{\psi}_0 = \frac{1}{Z'_1} (\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}^i) \quad (5.1.69)$$

et :

$$\bar{\psi}_e = \frac{1}{Z'_2} (\bar{\theta}^i - \bar{\theta}_e) \quad (5.1.70)$$

En utilisant les relations (5.1.68), (5.1.69) et (5.1.70) nous pouvons écrire :

$$\bar{\theta}_0 = \frac{Z'_3 + Z'_1}{Z'_3} \bar{\theta}_e + \left(\frac{Z'_2 Z'_3 + Z'_2 Z'_1 + Z'_1 Z'_3}{Z'_3} \right) \bar{\psi}_e - Z'_1 \bar{Y}' \quad (5.1.71)$$

et :

$$\bar{\psi}_0 = \frac{1}{Z'_3} \bar{\theta}_e + \left(\frac{Z'_2 + Z'_3}{Z'_3} \right) \bar{\psi}_e - \bar{Y}' \quad (5.1.72)$$

En comparant les relations (5.1.71) et (5.1.72) avec la relation (5.1.59), on voit que :

$$A = \frac{Z'_3 + Z'_1}{Z'_3} \quad (5.1.73)$$

$$B = \frac{Z'_2 Z'_3 + Z'_2 Z'_1 + Z'_1 Z'_3}{Z'_3} \quad (5.1.74)$$

$$C = \frac{1}{Z'_3} \quad (5.1.75)$$

$$D = \frac{Z'_2 + Z'_3}{Z'_3} \quad (5.1.76)$$

$$\overline{Y'} = \overline{Y} \quad (5.1.77)$$

$$\overline{X} = Z'_1 \overline{Y'} \quad (5.1.78)$$

Le déterminant du quadripôle étant égal à 1 ($A D - B C = 1$), nous pouvons exprimer les impédances et le terme source sous la forme :

$$Z'_1 = Z'_2 = \frac{A - 1}{C} = Z_1 = Z_2 \quad (5.1.79)$$

$$Z'_3 = \frac{1}{C} = Z_3 \quad (5.1.80)$$

$$\overline{Y'} = \frac{X}{Z'_1} \quad (5.1.81)$$

Avec cette nouvelle représentation du réseau d'impédances thermiques, le quadripôle s'écrit [Fudym 07] :

$$\begin{bmatrix} \overline{\theta_0} \\ \overline{\psi_0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \overline{\theta_e} \\ \overline{\psi_e} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \left(\frac{A-1}{C}\right) \overline{Y} \\ \overline{Y} \end{bmatrix} \quad (5.1.82)$$

Remarquons que cette représentation est intéressante même si le terme source varie en fonction de z . Dans ce cas, il sera toujours possible de décomposer la couche en plusieurs sous-couches où le terme source est considéré uniforme dans chacune mais dont la valeur permet de retrouver la variation initiale dans la couche entière. La représentation sous la forme de la figure 5.1.6 est beaucoup plus aisée que celle de la figure 5.1.5 pour traiter le cas des termes sources dans les multi-couches.

5.1.4.3 Application à la configuration expérimentale transducteur-dépôt-substrat

Le transfert de chaleur dans le tri-couche caractéristique de notre problème (voir figure 5.1.1) se représente donc comme la mise en série de la cellule de référence représentée sur la figure 5.1.6 pour les 3 couches. Le terme source photonique est appliqué dans la couche transductrice, les pertes à sa surface sont modélisées par le coefficient d'échange h_s . Le réseau d'impédances thermiques représentatif du transfert de chaleur dans cet échantillon est représenté sur la figure 5.1.7. Dans cette représentation on voit que le terme source est appliqué de manière uniforme sur une épaisseur z_h du transducteur. Cette épaisseur représente la valeur obtenue par la relation de Beer Lambert lorsque l'on a atteint 70% de la valeur du flux absorbé. Si l'épaisseur e_t du transducteur est supérieure à z_h alors il est nécessaire de rajouter une cellule élémentaire pour décrire la diffusion dans le transducteur. On voit aussi sur ce schéma que l'on a pris en compte les résistances thermiques de contact aux interfaces transducteur-dépôt et dépôt-substrat. Les impédances thermiques sont calculées à partir des relations (5.1.79) et (5.1.80) en prenant en compte le fait que le transfert est 2D axisymétrique.

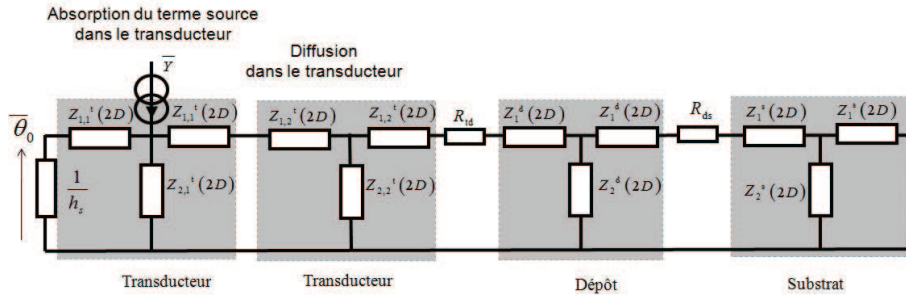


FIGURE 5.1.7: réseau d'impédances décrivant le transfert de chaleur dans le système {transducteur-dépôt-substrat} pour l'expérience de radiométrie photo-thermique.

Cette représentation peut être simplifiée si l'on suppose que l'épaisseur du transducteur a été judicieusement choisie afin d'absorber la source photonique sur toute son épaisseur, soit $e_t = z_h$. Ceci conduit à la représentation de la figure 5.1.8.

Ce schéma peut être simplifié sous la forme de la figure 5.1.9, avec :

$$Z_1^{td} = Z_1^t + R_{td} + Z_1^d \quad (5.1.83)$$

et :

$$Z_1^{ds} = Z_1^d + R_{ds} + Z_1^s \quad (5.1.84)$$

Cette représentation générale peut cependant être largement simplifiée en fonction du domaine temporel, des caractéristiques de l'expérience, des dimensions des échantillons et des propriétés thermiques des matériaux. Ceci fait l'objet des paragraphes qui suivent.

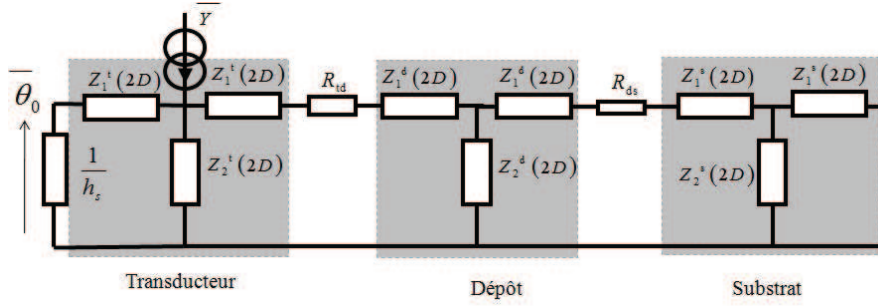


FIGURE 5.1.8: modélisation de la diffusion de la chaleur dans l'échantillon tri-couches à partir du formalisme des impédances thermiques lorsque le transducteur absorbe la source sur toute son épaisseur.

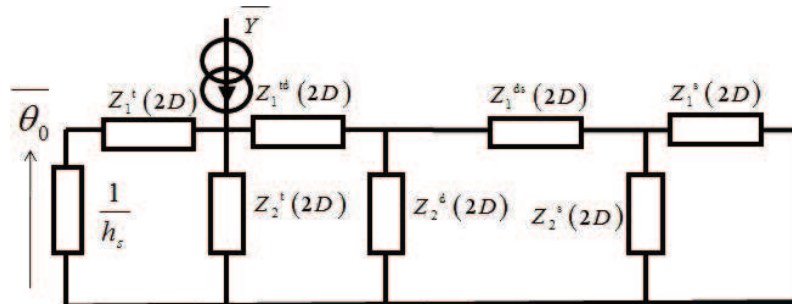


FIGURE 5.1.9: simplification du réseau d'impédances thermiques de la figure 5.1.8.

5.1.5 Simplification du modèle

5.1.5.1 Pertes thermiques

Plusieurs considérations peuvent être retenues pour ne pas prendre en compte les pertes à la surface du transducteur. Tout d'abord les essais sont menés sous vide ou sous atmosphère contrôlée (flux quasi-statique d'argon), le gaz est supposé statique, et dès lors les échanges convectifs dans l'argon sont relatifs à de la convection naturelle et nuls sous vide. D'autre part, les fréquences explorées lors de l'expérience sont suffisamment grandes pour que l'on puisse supposer raisonnablement que le régime de convection ne puisse se mettre en place (bien entendu un régime de convection existe sur le régime établi mais notre mesure ne considère que les variations et non la composante permanente). En effet, en considérant les temps caractéristiques de mesure maximum de l'ordre de la milliseconde, il apparaît que les longueurs caractéristiques de diffusion de la chaleur dans l'air attendant à la surface de l'échantillon sont ainsi au maximum de l'ordre du millimètre¹. Ainsi le calcul du nombre de Rayleigh avec les propriétés de l'argon et sur la longueur caractéristique l donne $Ra \approx 10^{-2}$. Cette valeur est suffisamment faible pour considérer que le temps d'établissement de la convection naturelle dans l'atmosphère entourant l'échantillon est bien faible dans notre configuration et au regard de nos temps de mesure. Le terme d'échange convectif h_s peut ainsi être négligé. Dans ce cas le réseau d'impédances se simplifie sous la forme représentée à la figure 5.1.10.

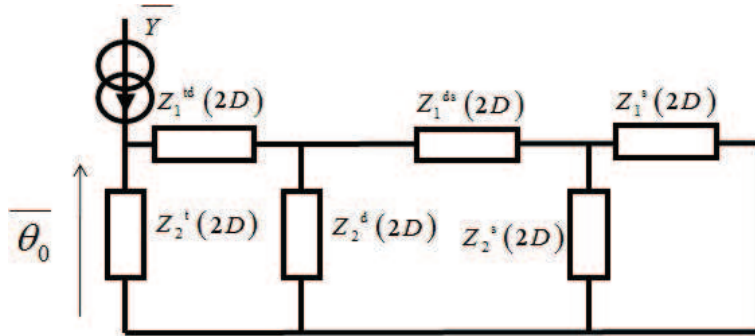


FIGURE 5.1.10: simplification du réseau d'impédances lorsque l'on néglige les pertes thermiques devant la diffusion dans le matériau pour les fréquences élevées.

La température à la surface de l'échantillon est (on adopte le symbole $\parallel$ pour exprimer deux impédances montées en parallèle et nous avons omis (2D) pour ne pas surcharger inutilement l'écriture) :

$$\bar{\theta}_0(\alpha, p) = \left(\left(\left(\left[Z_1^s \parallel Z_2^s \right] + \left[Z_1^{ds} \right] \right) \parallel Z_2^d \right) + Z_1^{td} \right) \parallel Z_2^t \bar{Y}(\alpha, p) \quad (5.1.85)$$

Soit :

1. En considérant le cas extrême d'un gaz d'air ou Argon à pression atmosphérique et à 500°C

$$\bar{\theta}_0(\alpha, p) = \left(\frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{Z_1^s} + \frac{1}{Z_2^s}} + Z_1^{ds}} + \frac{1}{Z_2^d}} + Z_1^{td}} + \frac{1}{Z_2^t}} \right) \bar{Y}(\alpha, p) \quad (5.1.86)$$

5.1.5.2 Simplification en fonction du domaine fréquentiel balayé

La gamme de fréquence f balayée par la source d'excitation est comprise entre 1 et 100 kHz. Pour ce domaine fréquentiel la couche transductrice peut donc être supposée à température uniforme étant donnée sa très faible épaisseur. Ainsi, le terme source se retrouve transformé en un flux de chaleur appliqué à la surface du dépôt, mais il faut quand même conserver la résistance thermique à l'interface transducteur-dépôt. La profondeur de pénétration de l'onde de chaleur dans le dépôt est $l = \sqrt{a_d/\pi f}$. Si cette profondeur est petite devant l'épaisseur e_s alors le substrat se comporte comme un milieu semi-infini. Enfin, le rayon de la tâche laser à la surface de l'échantillon (de l'ordre de 1 mm) est grand devant l . Ceci conduit donc à admettre que le transfert de chaleur est unidirectionnel et le modèle n'est donc sensible qu'à la composante transverse k_z de la conductivité thermique. Le réseau d'impédances de la figure 5.1.9 se simplifie sous la forme représentée à la figure 5.1.11.

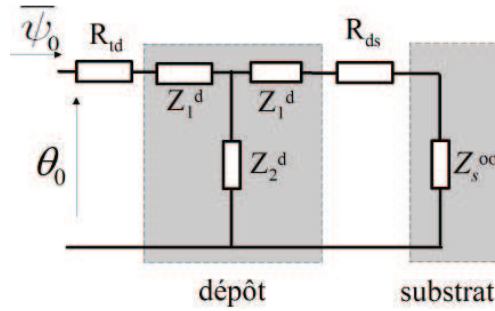


FIGURE 5.1.11: modèle du transfert de la chaleur lorsque la profondeur de pénétration de l'onde de chaleur dans le dépôt est petite devant l'épaisseur e_d du dépôt.

L'impédance du substrat semi-infini s'exprime sous la forme :

$$Z_s^{\infty} = \frac{1}{\gamma_s k_s} \quad (5.1.87)$$

Avec

$$\gamma_s = \sqrt{\frac{p}{a_s}} \quad (5.1.88)$$

Et :

$$Z_1^d = \frac{\cosh(\gamma_d e_d) - 1}{k_d \gamma_d \sinh(\gamma_d e_d)} \quad (5.1.89)$$

$$Z_2^d = \frac{1}{k_d \gamma_d \sinh(\gamma_d e_d)} \quad (5.1.90)$$

Avec

$$\gamma_d = \sqrt{\frac{p}{a_d}} \quad (5.1.91)$$

La température à la surface de l'échantillon est (on adopte le symbole $\parallel$ pour exprimer deux impédances montées en parallèle) :

$$\theta_0(p) = \left(\left\{ [Z_1^d + R_{ds} + Z_s^\infty] \parallel [Z_2^d] \right\} + [Z_1^d + R_{td}] \right) \psi_0(p)$$

Soit :

$$\theta_0(p) = \left(\frac{1}{\frac{1}{Z_1^d + R_{ds} + Z_s^\infty} + \frac{1}{Z_2^d}} + Z_1^d + R_{td} \right) \psi_0(p)$$

Lorsque la pénétration de l'onde de chaleur est très grande devant l'épaisseur e_d du dépôt (mais reste petite devant e_s même aux basses fréquences du domaine exploré), le dépôt peut être assimilé à une résistance thermique de valeur e_d/k_d . Dans ce cas, le réseau d'impédances thermiques pour cette configuration est présenté en figure 5.1.12.

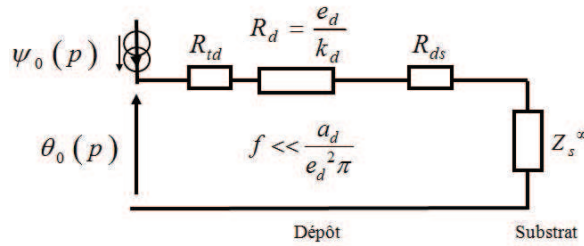


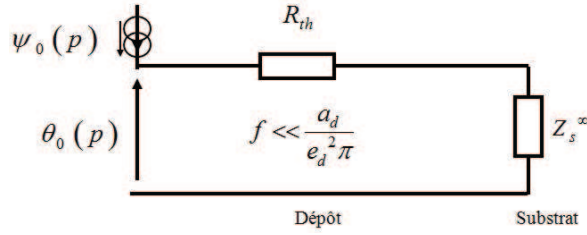
FIGURE 5.1.12: configuration simplifiée du réseau d'impédances lorsque $f \ll a_d/e_d^2 \pi$.

Cette dernière représentation se simplifie encore sous la forme de la figure 5.1.13.

La résistance thermique R_{th} prend en compte la résistance du dépôt ainsi que les résistances aux interfaces transducteur-dépôt et dépôt-substrat :

$$R_{th} = \frac{e_d}{k_d} + RTC = \frac{e_d}{k_d} + R_{ds} + R_{td} \quad (5.1.92)$$

La température de surface s'écrit dans cette configuration :


 FIGURE 5.1.13: simplification du réseau lorsque $f \ll a_d/e_d^2 \pi$.

$$\theta_0(p) = (Z_s^\infty(p) + R_{th}) \psi_0(p) \quad (5.1.93)$$

Notons qu'en régime modulé il n'est pas nécessaire de calculer la transformée inverse de la relation précédente. Il suffit en effet de remplacer p par $j\omega$ avec $\omega = 2\pi f$ puis de calculer le module et la phase de $Z_s^\infty(j\omega) + R_{th}$.

5.1.5.3 Comparaison des modèles

Sur les figures 5.1.14 et 5.1.15, nous comparons les 4 modèles présentés précédemment :

- Modèle 1 : modèle 2D axi complet de la figure 5.1.9 (température moyenne sur r_m).
- Modèle 2 : modèle 2D axi sans pertes de la figure 5.1.10 (température moyenne sur r_m).
- Modèle 3 : modèle 1D lorsque le transducteur est à température uniforme à chaque instant et que le substrat se comporte comme un milieu semi infini de la figure 5.1.11
- Modèle 4 : modèle 1D où le dépôt est assimilé à une résistance thermique et le substrat se comporte comme un milieu semi infini de la figure 5.1.13).

Les propriétés utilisées pour les simulations sont reportées dans le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1: paramètres utilisés pour les simulations à $T = 25^\circ\text{C}$ en figures 5.1.14, 5.1.15 et 5.1.16.

Paramètres	Valeur	Paramètres	Valeur
e_s	$0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	e_d	$500 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
$\rho_s C_{p_s}$	$1,72 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\rho_d C_{p_d}$	$1,26 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
k_s	$143 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	k_d	$0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
e_t	$100 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	k_t	$69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\rho_t C_{p_t}$	$21400 \times 134 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	λ	514 nm
Paramètres	Valeur		
R_e	$0,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$		
r_m, r_0	$1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$		
$R_i(\text{d-s})$	$0 \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$		
κ_λ	$3,5$		

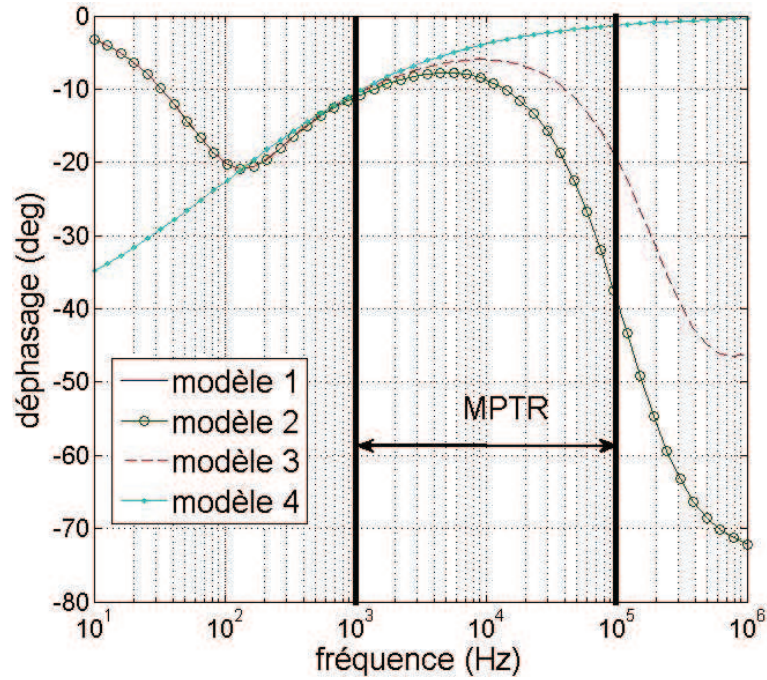


FIGURE 5.1.14: comparaison des phases simulées à partir des 4 modèles présentés (MPTR est le domaine fréquentiel balayé durant notre expérience).

Ici, le rayon de la source laser est de 0,5 mm. Nous constatons que la sensibilité sur la phase est bien plus importante que sur le module, notamment lorsque l'on passe du

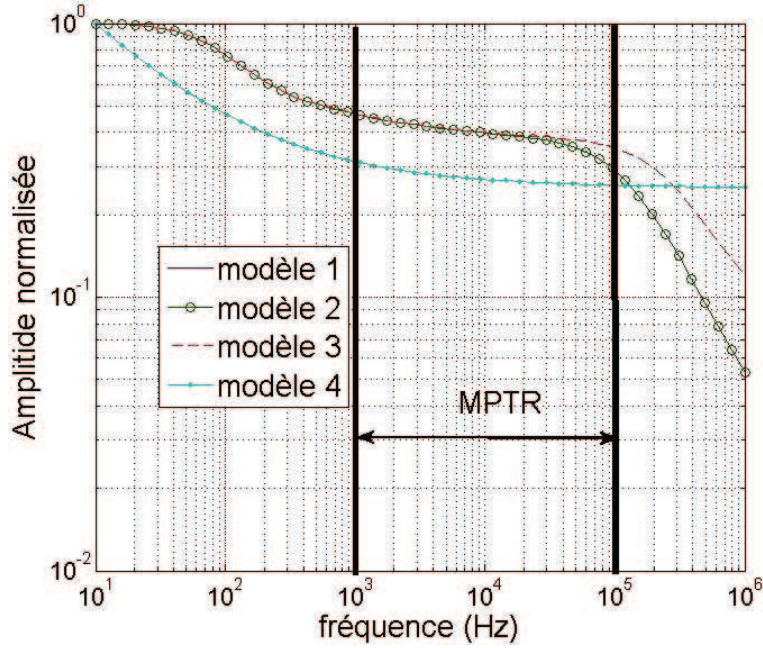


FIGURE 5.1.15: comparaison des amplitudes simulées à partir des 4 modèles présentés (MPTR est le domaine fréquentiel balayé durant notre expérience).

modèle avec terme source (modèle 2) au modèle avec flux imposé à la surface correspondant au transducteur isotherme (modèle 3). On voit aussi que le passage au modèle 4 introduit une importante différence de comportement et donc on ne devra considérer que le dépôt se comporte comme une résistance thermique que lorsque la profondeur de l'onde thermique $l = \sqrt{a_d/\pi f}$ à chaque fréquence est grande devant l'épaisseur e_d du dépôt. Pour information, nous représentons le rapport e_d/l sur la figure 5.1.16 pour les valeurs des paramètres du tableau 5.1. On voit clairement que ce rapport devient supérieur ou égal à 1 lorsque la fréquence devient supérieure à 100 kHz. Cependant la différence entre les 2 modèles apparaît déjà clairement sur la phase en deçà de cette valeur de la fréquence.

Dans le cas d'un transducteur d'épaisseur correspondant à notre expérience ($e_t = 30$ nm) et pour une valeur plus élevée de la conductivité thermique du dépôt ($k_d = 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), nous obtenons la phase simulée représentée sur la figure 5.1.17. On voit clairement que dans cette configuration les 4 modèles se différencient aux très hautes fréquences et que cet écart est assez faible pour le domaine fréquentiel balayé durant notre expérience (MPTR).

Une représentation plus pertinente de l'analyse aux différents paramètres du modèle est l'analyse de sensibilité. Comme nous avons vu que la phase φ est beaucoup plus sensible que l'amplitude à une variation des paramètres, nous représentons sa sensibilité à différents paramètres sur la figure 5.1.18.

Rappelons que la sensibilité de la phase au paramètre β est par définition :

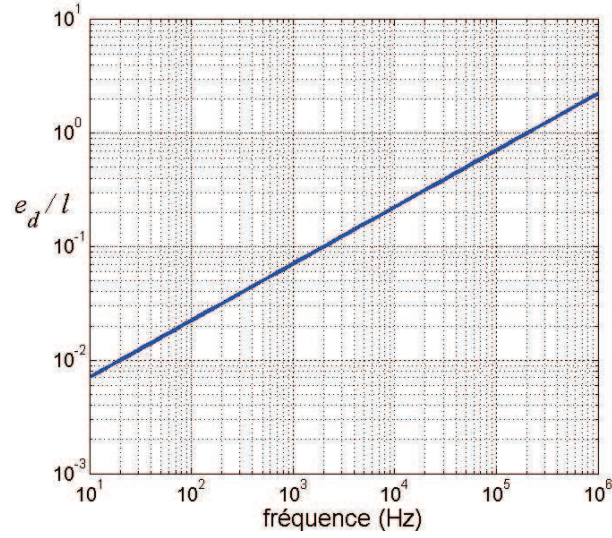


FIGURE 5.1.16: calcul du rapport e_d/l pour le domaine fréquentiel exploré.

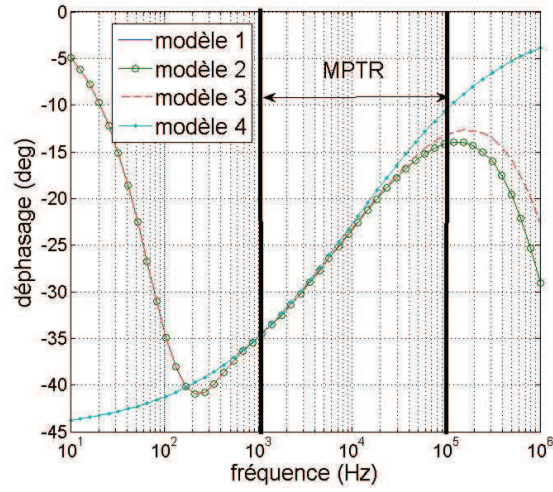


FIGURE 5.1.17: phase simulée pour une épaisseur de transducteur correspondant à notre expérience ($e_t = 30$ nm) et pour une valeur de la conductivité thermique du dépôt $k_d = 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (MPTR est le domaine fréquentiel balayé durant notre expérience).

$$S_{\varphi}(\beta) = \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \quad (5.1.94)$$

Afin d'inter-comparer les fonctions de sensibilité, on définit la sensibilité réduite (ou adimensionnée) par :

$$S_{\varphi}^+(\beta) = \beta \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} \quad (5.1.95)$$

D'un point de vue pratique on calcule cette sensibilité réduite en utilisant un schéma aux différences tel que :

$$S_{\varphi}^+(\beta) \sim \beta \frac{\Delta \varphi}{\Delta \beta} = \beta \frac{\varphi(\beta + \Delta \beta) - \varphi(\beta)}{\Delta \beta} \quad (5.1.96)$$

Nous représentons la sensibilité de φ à différents paramètres intervenant dans le modèle complet (modèle 1) sur la figure 5.1.18. Les paramètres examinés sont : la conductivité thermique du dépôt (λ_d), la conductivité thermique du substrat (λ_s), l'épaisseur du dépôt (e_d), la rayon de la tâche laser (r_0), la capacité thermique par unité de volume du dépôt ($[\rho C_p]_d$) et la résistance thermique à l'interface dépôt substrat ($Ri(d-s)$). Les paramètres nominaux utilisés sont ceux correspondant à un substrat conducteur et un dépôt plus isolant (donnés du tableau 5.2). Les résultats sont relativement faciles à analyser puisqu'ils suivent une cohérence physique déjà démontrée précédemment. En effet, en nous basant sur le domaine fréquentiel expérimental (MPTR), on constate que la conductivité thermique du dépôt ainsi que son épaisseur jouent un rôle prédominant sur l'évolution de la phase et il apparaît bien que ces deux fonctions sont linéairement dépendantes, d'où l'importance de connaître l'épaisseur du dépôt avec exactitude. La capacité thermique par unité de volume du dépôt a une influence aux hautes fréquences (qui reste assez minime pour le domaine expérimental). Le rayon de la tâche est un paramètre sensible aux basses fréquences où le transfert est 2D axi symétrique. Enfin, la résistance thermique à l'interface dépôt-substrat est un paramètre qui n'est pas facilement identifiable étant donné que la conductivité thermique du dépôt est assez faible. Étant donné que cette analyse est basée sur un jeu de paramètres nominaux correspondant à notre expérience réelle, nous proposons néanmoins de la compléter dans la configuration où le dépôt est plus conducteur que le substrat afin de montrer les limites d'utilisation de cette technique expérimentale. Pour cela nous adoptons les valeurs nominales reportées dans le tableau 5.3. Comme attendu, on voit sur la figure 5.1.19-a) que la sensibilité à la conductivité thermique du dépôt devient très faible et donc difficilement identifiable. De la même manière la résistance thermique à l'interface dépôt-substrat reste toujours indécélable puisque cette fois-ci c'est le substrat qui est isolant.

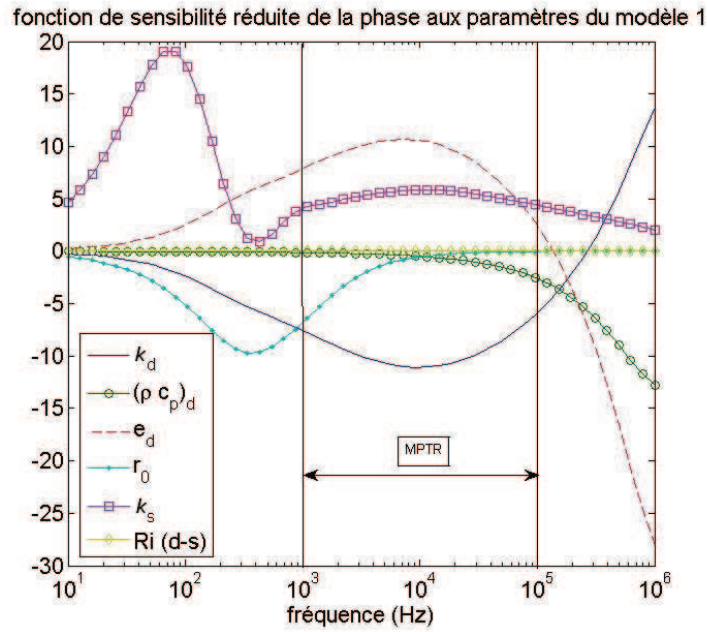


FIGURE 5.1.18: fonctions de sensibilité calculées à partir du modèle complet 2D axi (modèle 1) pour les valeurs des paramètres du tableau 5.2 (dépôt isolant et substrat conducteur).

TABLEAU 5.2: paramètres utilisés pour le calcul des fonctions de sensibilité de la phase à différents paramètres intervenant dans le modèle complet (modèle 1) pour la configuration dépôt isolant-substrat conducteur.

Paramètres	Valeur	Paramètres	Valeur
e_s	$0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	e_d	$500 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
$\rho_s C_{p_s}$	$1,72 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\rho_d C_{p_d}$	$1,26 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
k_s	$143 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	k_d	$2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
e_t	$100 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	k_t	$69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\rho_t C_{p_t}$	$21400 \times 134 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	λ	514 nm
Paramètres	Valeur		
R_e	$0,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$		
r_m, r_0	$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$		
$R_i(\text{d-s})$	$10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$		
κ_λ	$3,5$		

TABLEAU 5.3: paramètres utilisés pour le calcul des fonctions de sensibilité de la phase à différents paramètres intervenant dans le modèle complet (modèle 1) pour la configuration dépôt conducteur-substrat isolant.

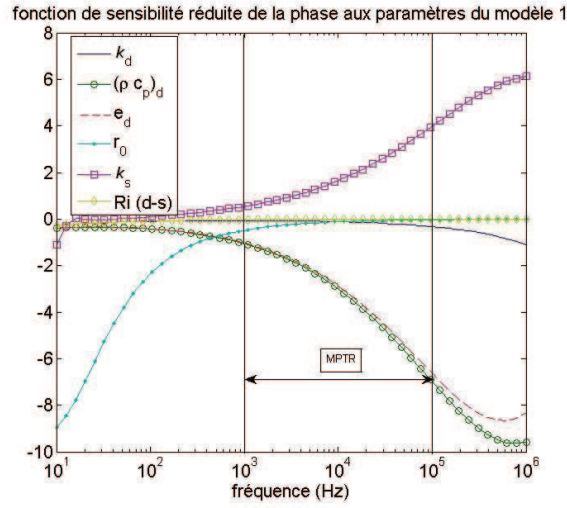
Paramètres	Valeur	Paramètres	Valeur
e_s	$0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	e_d	$500 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
$\rho_s C_{p_s}$	$1,72 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\rho_d C_{p_d}$	$1,26 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
k_s	$2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	k_d	$80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
e_t	$100 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	k_t	$69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\rho_t C_{p_t}$	$21400 \times 134 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	λ	514 nm
Paramètres	Valeur		
R_e	$0,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$		
r_m, r_0	$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$		
$R_i(\text{d-s})$	$10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$		
κ_λ	$3,5$		

De la même manière, nous représentons la sensibilité à la phase pour le modèle simplifié (modèle 4) que nous utiliserons lorsque le dépôt sera assimilable à une résistance thermique ($l \gg e_d$). Les paramètres utilisés pour cette simulation sont reportés dans le tableau 5.4. Les résultats sont présentés sur la figure 5.1.19-b). On note que cette résistance est facilement identifiable sur la mesure de phase et ceci d'autant plus que le dépôt est isolant. Nous concluons cette section en montrant la simulation des modèles 2 et 4 dans le domaine temporel en utilisant la transformée inverse numérique de de Hoog ainsi que les données du tableau 5.2. Nous considérons une excitation sous la forme d'une impulsion (fonction de Dirac). Les résultats sont portés sur la figure 5.1.19-c). On met clairement en évidence sur l'échelle log-log l'absorption de l'excitation thermique aux temps très courts (pente nulle), puis les différents régimes de diffusion 1D dans le dépôt et le substrat, caractérisés par une pente -1/2 et finalement le comportement 2D axisymétrique et l'influence de la condition de température imposée sur la face arrière aux temps longs. Bien entendu le modèle simplifié (modèle 4) n'est cohérent que sur le domaine temporel sur lequel le substrat se comporte comme un milieu semi-infini.

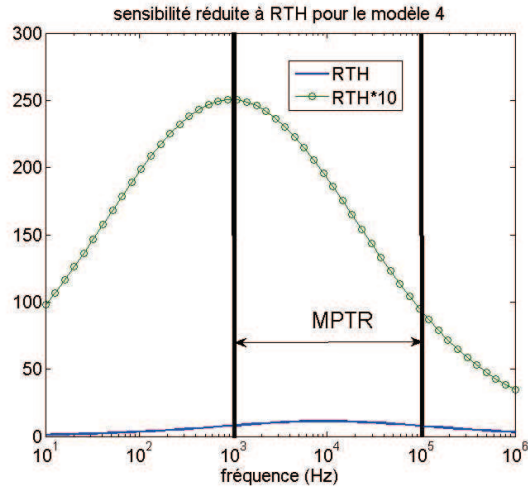
TABLEAU 5.4: paramètres utilisés pour le calcul des fonctions de sensibilité de la phase à différents paramètres intervenant dans le modèle simplifié (modèle 4).

Paramètres	Valeur
e_s	$0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
$\rho_s C_{p_s}$	$1,72 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$
k_s	$143 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
RTH	$2,5 \times 10^{-7} \text{ W}^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$

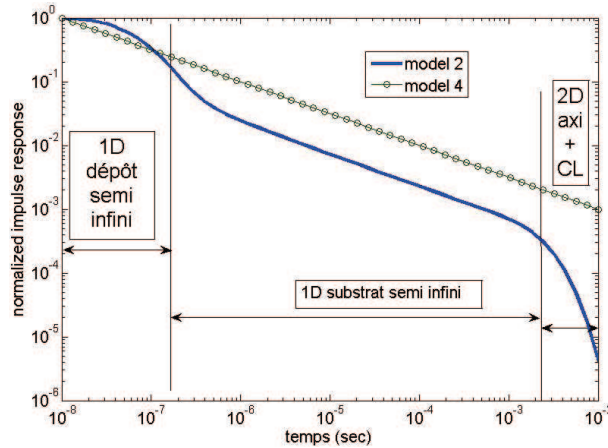
a : fonctions de sensibilité calculées à partir du modèle complet :
2D axi (modèle 1). Paramètres du tableau 5.3, dépôt conducteur et substrat isolant.



b : sensibilité réduite de la phase à la résistance thermique du dépôt dans le :
modèle simplifié (modèle 4). Paramètres du tableau 5.4.



c : réponse impulsionnelle adimensionnée simulée par les modèles :
complet (modèle 2) et simplifié (modèle 4). Paramètres du tableau 5.2.



5.2 Influence de l'état de surface sur la mesure radiométrique

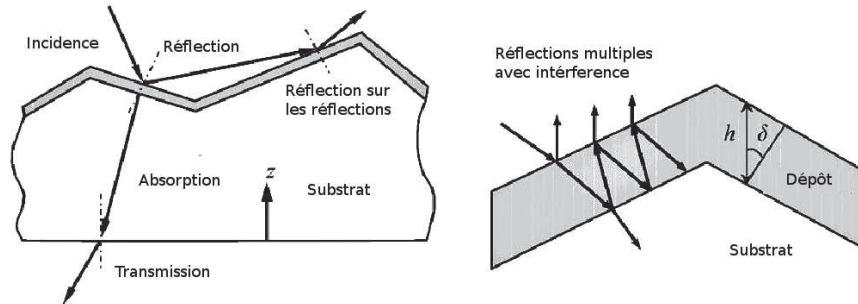


FIGURE 5.2.1: diffraction et diffusion de la lumière sur une surface rugueuse considérée comme un agrégat de petites surfaces « miroir » [Lee 05].

Une surface rugueuse influence la mesure radiométrique de plusieurs façons. Par exemple en influençant l'interaction entre la source d'excitation et la matière, ou en influençant l'interaction entre le champ thermique interne à la masse du corps rugueuse et le champ externe. Le type d'interaction à prendre en compte dépend beaucoup de l'échelle à laquelle ce phénomène intervient et du niveau de rugosité de la surface sondée. Nous pouvons par exemple parler de diffraction de surface entre photon ou phonons dans le premier cas [Hattori 01, Santamore 02], ou « simplement » de déformation (constriction) des lignes de flux thermique à travers la frontière rugueuse dans le deuxième [Chong 11, Sunil Kumar 03].

Les propriétés radiatives des structures de type couche mince sur substrat avec des surfaces parfaitement lisses peuvent être prédites avec précision par la théorie des ondes électromagnétiques, cependant cette théorie a un succès limité dans le traitement des surfaces rugueuses en raison de la nature inconnue de la statistique de surface et à cause du temps de calcul pour la résolution des équations de Maxwell [Lee 05, Sylvain 05]. Par conséquent, de nombreuses méthodes approchées ont été développées pour résoudre ce problème [Lee 05, Warnick 01], par exemple l'Approximation Géométrico-Optique (AGO), qui modélise une surface rugueuse comme un agrégat de petites surfaces « miroir », appelées micro-facettes, sur laquelle les rayons incidents sont réfléchis de façon spéculaire ou réfractés conformément à la loi de Snell (voir figure 5.2.1). L'émissivité d'une surface rugueuse a été calculée en utilisant cette approximation et sa valeur par rapport à celle d'une surface plane a montré une augmentation de presque 10% [Zhu 09].

5.2.1 Calcul d'une épaisseur équivalente aux hémisphères de Te

La modélisation du transfert de chaleur dans le système dépôt/substrat qui a été présentée dans les sections précédentes est basée sur l'équation de diffusion dans chaque couche (les différentes couches minces déposées sur le substrat et le substrat lui même). Nous avons obtenu une simulation de ces modèles par le biais des transformées intégrales. Or, les échantillons que nous avons développés pour la caractérisation du dépôt à l'état fondu s'écartent de cette configuration car, dans le but de protéger le dépôt contre l'évaporation et la contamination chimique le matériau supposé fondre, il nous a fallu enrober ce dernier dans une structure rigide et chimiquement inerte. Cette démarche a été rendue nécessaire car les températures de fusion du chalcogène utilisé et ses alliages sont relativement élevées : 450°C pour le tellure pur et jusqu'à environ 600°C pour le GST par exemple. Ainsi, à cette échelle (volumes de l'ordre de quelques nanolitres) l'évaporation est pratiquement instantanée. La solution que nous avons envisagée, présentée au début du chapitre 3, repose sur la spécificité des processus de déposition par MOCVD pour réaliser des « clusters » de petites dimensions à la surface du substrat. Ceci nous a permis, sous certaines conditions de déposition, d'obtenir un dépôt sous forme d'agrégats isolés et homogènes, distribués de façon quasi aléatoire sur la surface du substrat (voir figure 5.2.2).

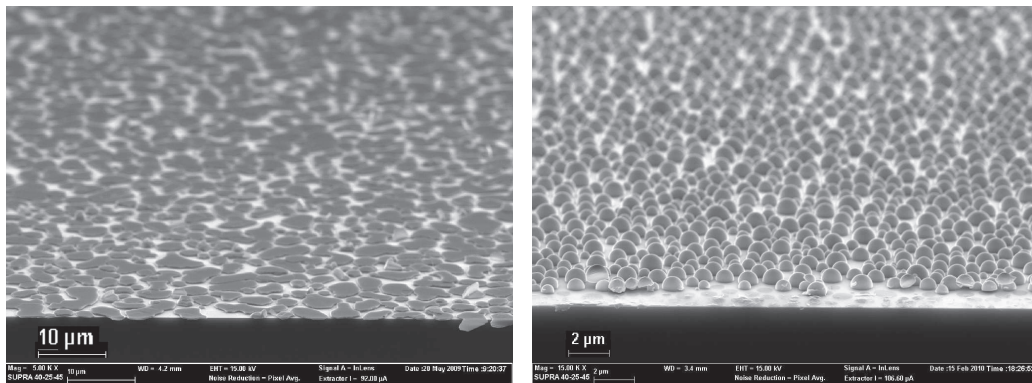


FIGURE 5.2.2: agrégats de GST sur substrat

La forme de ces agrégats varie considérablement en fonction de la stœchiométrie de l'alliage ou en fonction des paramètres de déposition (pression dans la chambre de déposition, température du substrat, température des précurseurs utilisés, ...). Une description détaillée de la structure obtenue sera fournie dans la partie expérimentale. Deux formes ont été imaginées en particulier : une forme de « pavé » lorsque la stœchiométrie est proche de celle du GST ; une forme de boule lorsque la stœchiométrie approche celle du tellure pur.

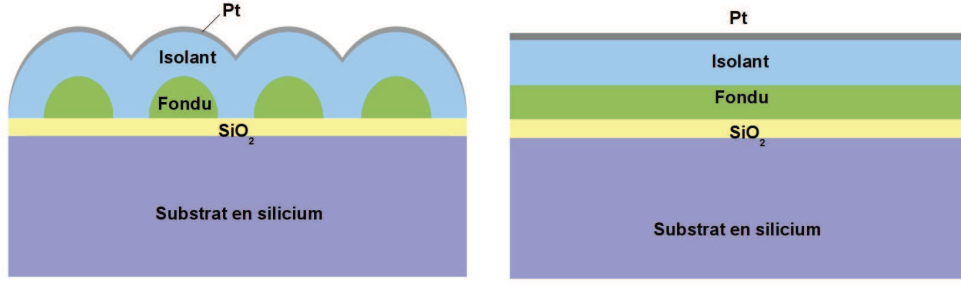


FIGURE 5.2.3: schématisation de l'échantillon à boules de tellure enrobées dans une couche de protection.

5.2.1.1 Définition d'épaisseur équivalent

Nous cherchons dans un premier temps à ramener la configuration expérimentale à celle modélisée (surface parfaitement plane) en faisant des approximations purement géométriques. Le réseau aléatoire de boules est remplacé par une couche équivalente, homogène et plane du même matériau. Ce passage consiste à conserver la quantité de matériau contenu dans les boules. L'épaisseur de la couche équivalente fondue sera inférieure au rayon réel de la bulle de chalcogénure, r_f .

Dans ce cas nous pouvons calculer de façon très simplifiée l'épaisseur de la couche équivalente en comparant la surface du demi-cercle et celle d'un rectangle de même surface. L'épaisseur équivalente du matériau fondu, $\tilde{e}_f$ dépendra ainsi de la distance d , entre deux hémisphères voisins. Les images MEB nous montrent que les structures hémisphériques ont en moyenne un rayon de 500 nm et qu'elles sont souvent collées les unes aux autres ou, en tous cas, jamais espacées de plus du rayon moyen r_f . Donc pour simplifier nous pouvons calculer $\tilde{e}_f$ dans les deux cas : $d = 0$ et $d = r_f$ (voir figure 5.2.4).

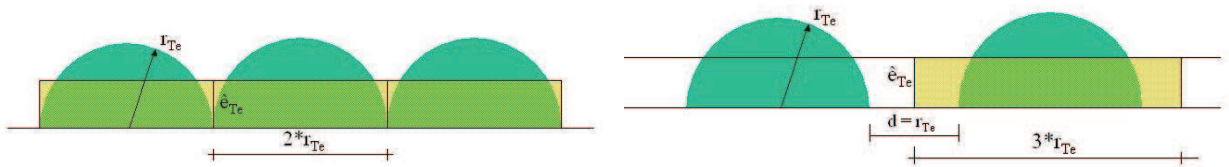


FIGURE 5.2.4: rapport géométrique entre les hémisphères et la couche équivalente dans le cas $d=0$ à gauche et $d = r_f$ à droite.

i) $d=0$

$$2 \cdot r_f \cdot \tilde{e}_f = \frac{(\pi \cdot r_f^2)}{2} \Rightarrow \tilde{e}_f = \frac{\pi}{4} \cdot r_f$$

ii) $d=r_f$

$$3 \cdot r_f \cdot \tilde{e}_f = \frac{(\pi \cdot r_f^2)}{2} \Rightarrow \tilde{e}_f = \frac{\pi}{6} \cdot r_f$$

Donc en considérant un rayon moyen de 500 nm, l'épaisseur de la couche équivalente sera environ de 390 nm dans le cas (i) et environ de 350 nm dans le cas (ii), voir respectivement 20% et 35% de moins que la hauteur de la boule. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, cette approche ne conduit pas à des résultats satisfaisants en regard des mesures réalisées. Il faudra donc prendre en compte de manière plus précise l'influence de la rugosité sur la constriction des lignes de flux. C'est l'objectif du prochain paragraphe.

5.2.2 Champ thermique à proximité d'une surface rugueuse

Dans la section précédente nous avons traité les boules comment étant toutes de la même taille et également espacées. La réalité s'écarte de cette géométrie idéale car les structures chalcogénures s'avèrent être distribuées de façon moins régulière, souvent agrégées les unes aux autres au point de se superposer entre elles. Dans certain cas, même des cristaux de plusieurs μm se forment à la surface de l'échantillon. En fait, on s'aperçoit que la distribution spatiale des aspérités de surface doit être traitée de façon statistique. L'approche statistique de la description géométrique des aspérités de surface est appelée rugosité de surface. L'influence de la rugosité de surface sur le signal radiométrique n'a pas été beaucoup traitée en littérature, cependant deux approches ont été repérées :

- modéliser la rugosité comme un bruit blanc spatialement aléatoire, et soustraire son effet du signal radiométrique [Nicolaidis 01].
- modéliser la rugosité comme étant une couche homogène avec des propriétés physiques « apparentes » en partant du modèle de diffusion de la chaleur et non pas en cherchant seulement à conserver la masse comme nous l'avons proposé précédemment [Garcia 99, Walther 02].

La première méthode est basée sur une approche purement statistique et s'avère être plus appropriée aux profils de surface à forte rugosité car dans ce cas la réponse thermique influencée par la rugosité n'est plus une fonction linéaire de la fréquence d'excitation. Dans ce cas, chaque échelle de la rugosité est donc décrite par une gamme de fréquence caractéristique, une sorte de distribution gaussienne des hauteurs de profil. En règle générale la rugosité exprime la valeur aléatoire de déviation de la surface réelle par rapport à la surface plane idéale. Ainsi, le contenu fréquentiel du profil de rugosité sera évalué par sa fonction de Densité Spectrale de Puissance (DSP) des hauteurs de profil.

La deuxième méthode, adaptée aux cas de faible rugosité de surface est basée sur l'introduction d'une couche supplémentaire aux « propriétés apparentes » entre celles de

l'air et du matériau. Son épaisseur est liée directement à l'amplitude moyenne de rugosité. Tous les effets qu'une surface rugueuse introduit dans une expérience de radiométrie photo-thermique, comme par exemple son influence sur l'interaction entre la source d'excitation laser et la surface rugueuse [Carniglia 02, Hunderi 80, Simonsen 10], l'interaction entre l'élévation de température à la surface rugueuse et le champ thermique à proximité de cette surface, la réponse infra-rouge de la surface rugueuse thermiquement excitée [Zhu 09], sont prises en compte en choisissant de façon adaptée les propriétés d'une couche effective.

Une formulation des propriétés effectives a été proposée par *H.G. Walther* [Walther 01, Walther 02, Walther 03]. Cette expression repose sur le formalisme introduit par le groupe de *D. Vandembroucq* [Fournier 01, Vandembroucq 97a, Vandembroucq 95] qui, à partir de transformations conformes dans l'espace complexe, ont proposé une méthode pour résoudre des problèmes harmoniques bidimensionnels avec tout type de géométrie de frontière. L'adaptation de cette méthode au formalisme des quadripôles thermiques passe par l'introduction d'une impédance thermique de rugosité.

5.2.2.1 Ondes thermique générées à la surface rugueuse d'un milieu semi-infini

La figure 5.2.5 schématise une configuration de surface rugueuse pour un profil de type sinusoïdal. Si la surface est à la température uniforme T_0 , les isothermes proches de la frontières suivent le profil de surface. Cette tendance s'affaiblira au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la frontière à une distance comparable à la périodicité spatiale de la modulation du profil de surface. Dans le cas d'une variation périodique de la température de surface, la profondeur H à partir de laquelle les isothermes redeviennent planes est une fonction directe de la pénétration de l'onde thermique $\mu(f) = \sqrt{a/\pi \cdot f}$ dans le matériau, où a est la diffusivité thermique et f la fréquence d'excitation. Si L_{max} désigne la périodicité suivant x , on peut admettre en première estimation que les isothermes deviennent plans à partir de $H \sim \sqrt{(a \cdot L_{max})/\pi}$.

5.2.2.2 Transformation conforme et profil plan équivalent

Dans cette sous-section nous introduisons quelques éléments de la théorie de *Vandembroucq* permettant d'expliquer la relation de *Walther* reliant la morphologie d'une surface excitée thermiquement et le champ thermique dans la région proche de cette surface. Ce formalisme repose sur le fait que dans l'espace complexe $\mathbb{C}$ il est possible de transformer, sous certaines conditions, un domaine bi-dimensionnel semi-infini ayant une surface plane en un domaine semi-infini limité par une surface de profil quelconque. Si on localise le profil de surface sur l'axe réel de l'espace complexe, alors cette fonction de transformation sera une fonction à valeur réelle.

Afin d'être d'intérêt physique, cette transformation devra être bijective et donc inversible. Si $\forall z \in \mathbb{C}$, cette transformation $\Omega : \mathcal{H} \subset \mathbb{C}^- \rightleftharpoons \mathcal{L} \subset \mathbb{C}$ est de type conforme, Ω

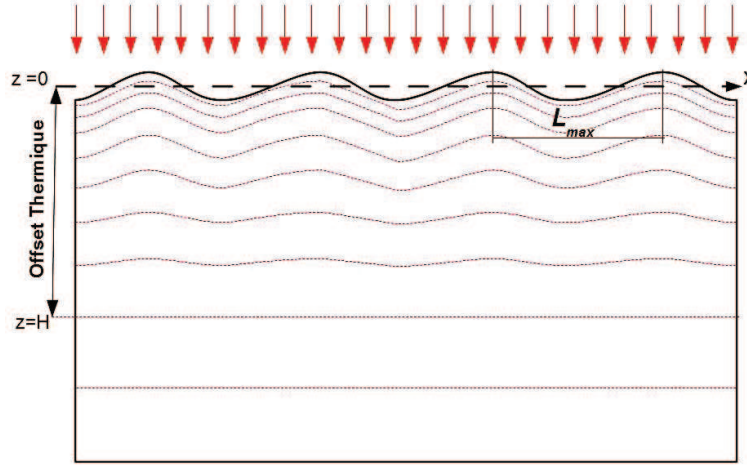


FIGURE 5.2.5: isothermes se propageant depuis une surface « non plane » dans le substrat semi-infini.

dépendra seulement du nombre complexe z et pas de son complexe conjugué $\bar{z}$. Une fonction $\Omega(z, \bar{z}) = \Omega(z)$ est une fonction holomorphe. Ce type de transformation conserve les angles entre deux courbes orientées, d'où le terme de “conforme”. Du point de vue physique une propriété intéressante d'une transformation holomorphe est que sa partie réelle et sa partie imaginaire sont des fonctions harmonique : la suite on verra que le point clé de la méthode repose sur le fait que le champ de température (complexe) stationnaire $\Theta(\mathcal{H})$ est une fonction harmonique de l'espace, fonction pour laquelle on sait calculer facilement sa distribution du fait que l'espace $\mathcal{H}$ est limité par une simple frontière plane. Par la suite le champ de température $T(\mathcal{L}) = \Omega(\Theta(\mathcal{H}))$, image de Θ dans l'espace limité par un profil quelconque, sera obtenu depuis la solution précédente à travers la même transformation conforme Ω reliant les deux espaces. Le résultat final sera que la température dans la région homogène de l'espace rugueux égalera la solution pour la surface plane en retranchant un terme constant.

La figure 5.2.6 schématise le concept de transformation conforme présenté ci-dessus. L'espace semi-infini plat $\mathcal{H}$ est défini par l'ensemble $\mathcal{H} := \{z \in \mathbb{C} \mid \Im(z) \leq 0\}$ avec $z = x + iy$, où x et y sont des nombres réels. Sa frontière $\delta\mathcal{H}$ est représentée par tout l'axe réel x . L'espace $\mathcal{L}$, image de l'espace $\mathcal{H}$ à travers la transformation conforme, est quant à lui défini par l'ensemble $\mathcal{L} := \{w \in \mathbb{C} \mid w = \Omega(z)\}$ avec $w = u + iv$, où également u et v sont des nombres réels. Sa frontière, image de l'axe réel $\mathbb{R}$, est indiquée par $\delta\mathcal{L} = \Omega[\mathbb{R}]$. Or, sachant que la transformée devra envoyer l'axe réel dans une fonction périodique de l'axe réel (périodicité du profil rugueux) et que très loin du profil rugueux la transformation Ω devra approcher très rapidement l'identité $\Omega(z) \rightarrow z$, les auteurs proposent la transformation ci-dessous :

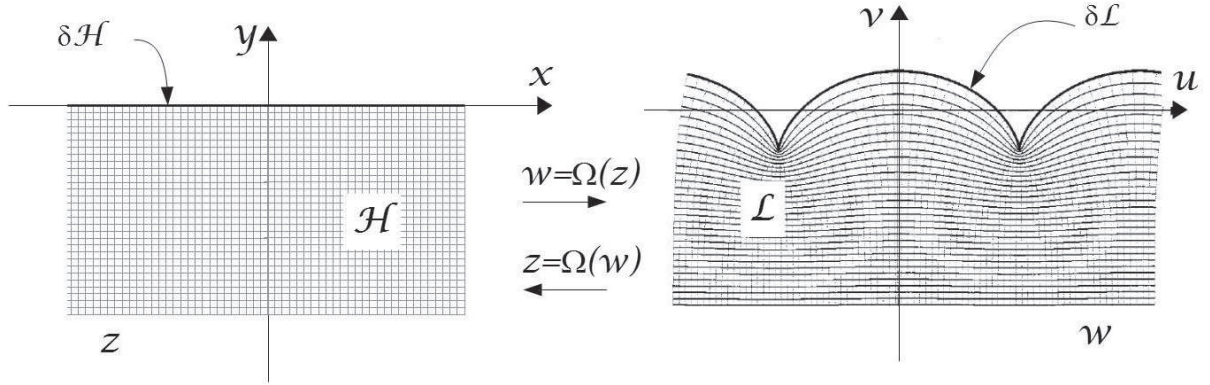


FIGURE 5.2.6: transformation conforme Ω . La fonction transforme le semi-plan infinis de l'espace complexe dans un plan semi-infinis avec une frontière périodique (réadaptée depuis [Vandembroucq 97b]).

$$\Omega(z) = z + \sum_{k=0}^{\infty} \omega_k e^{-ikz} \quad (5.2.1)$$

où k est un nombre réel positif. La relation (5.2.1) possède la périodicité requise $\Omega(z + x) = \Omega(z)$ pourvu que $kx = 2n\pi$, avec $n \in \mathbb{N}$. Ainsi que la condition demandée pour $z \rightarrow -\infty$. Maintenant, vu que le profil rugueux $\delta\mathcal{L}$ doit s'identifier à travers la transformation conforme avec l'axe réel x , la frontière sera paramétrée par :

$$\begin{aligned} w &= x + \Re \left(\sum_k \omega_k e^{-ikx} \right) \\ v &= \Im \left(\sum_k \omega_k e^{-ikx} \right) \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

A titre d'exemple le profil à forme de cycloïdes de la figure 5.2.6 a été obtenu avec la transformée simple $\Omega(x) = x + \omega e^{-ikx}$, avec $\omega = 1$. Sachant que $|\omega| \leq 1$ car $|\partial\Omega/\partial z|_{z=x+iy} > 0$ afin que la transformation soit bijective.

Si le profil rugueux est plutôt régulier et de faible intensité, voir une rugosité d'ordre infinitésimale ϵ , alors la variable inconnue u peut être substituée par la variable x introduisant une erreur d'ordre zéro, tel que $u = x + O(\epsilon)$. Donc si $u \approx x$ la deuxième expression de l'équation (5.2.2) devient une fonction réelle de la variable réelle de la forme :

$$h(u) = \Re \left(\sum_k i\bar{\omega}_k e^{ikx} \right) \quad (5.2.3)$$

Les coefficients $i\bar{\omega}_k$ qui construisent la transformation conforme du profil peuvent être ainsi calculés à travers la transformée de Fourier F de la fonction $h_j = h(u_j)$, pour une série d'échantillonnages du profil u_j faite de $2n$ points :

$$F_j[h] = \sum_{m=-n+1}^n h_m e^{imj} \quad (5.2.4)$$

Identifiant maintenant la (5.2.3) avec la deuxième (5.2.2), la somme sur $j < 0$ doit être zéro et les coefficient $j \geq 0$ peuvent être calculés avec les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_j &= (i/n) \sum_m h_m e^{imj} \quad , j > 0 \\ \omega_0 &= \frac{i \sum_m h_m}{2n} \quad , j = 0 \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

Le coefficient $\omega_0 \sim R_a$, qui est la hauteur moyenne du profil rugueux, donne ainsi directement la dépendance de la transformée conforme à la statistique de surface.

Donc, comme vu à la section 5.2.2 et plus largement dans l'annexe A, la densité spectrale de puissance (DSP) du profil de rugosité permet d'évaluer le contenu fréquentiel de la rugosité de surface. Par ailleurs la transformation $h(u)$ projete l'axe réel x sur une fonction périodique dont la fonction de densité spectrale de puissance sera la DSP du profil recherché. Nous considérons le cas d'une surface parfaitement conductrice, chauffée à une température T_0 . Chaque point de la surface a la même température et le gradient thermique sera quant à lui normal à la surface. Ainsi, si nous considérons un flux de chaleur unitaire à l'infini, le problème thermique est décrit de la façon suivant :

$$\nabla_u^2 T = 0 \quad \text{sur } \mathcal{L} \quad (5.2.6)$$

$$T = T_0 \quad \text{sur } \delta\mathcal{L} \quad (5.2.7)$$

$$\vec{\nabla} T(w) \rightarrow \bar{e}_v \quad v \rightarrow -\infty \quad (5.2.8)$$

Donc à travers la transformation Ω^{-1} les équations (5.2.6), (5.2.7), (5.2.8) définissent le champ des températures images Θ dans l'espace semi-infini plat $\mathcal{H}$ de la façon suivant :

$$\nabla_z^2 \Theta(z) = 0 \quad \text{sur } \mathcal{H} \quad (5.2.9)$$

$$\Theta(z) = T_0 \quad \text{sur } \delta\mathcal{H} \quad (5.2.10)$$

$$\vec{\nabla} \Theta(z) \rightarrow \vec{e}_y \quad y \rightarrow -\infty \quad (5.2.11)$$

La surface $\delta\mathcal{H}$ étant l'axe réel, la solution dans l'espace transformé est très simple : $\Theta(z) = T_0 + y$. La solution dans l'espace de départ s'obtient à partir de la transformée Ω :

$$T(w) = T_0 + \Im [\Omega^{-1}(w)] \quad (5.2.12)$$

L'équation (5.2.12) nous permet de calculer le champ de température dans la région proche de l'interface rugueuse. En se rappelant de la forme exponentielle décroissante de la transformée Ω nous pouvons remarquer que, au-delà d'une certaine distance de la surface, les modes à basse fréquence (grande longueur d'onde spatiale) sont fortement réduits et donc le profil des isothermes suit le profil de rugosité jusqu'à une certaine fréquence de coupure, comme schématisé sur la figure 5.2.5.

Couche équivalente en régime stationnaire

En régime permanent, pour des distances plus grandes que la longueur d'onde spatiale maximale du profil rugueux L_{max} , le champ thermique à l'intérieur du matériau est homogène. On remplace la surface rugueuse par une surface plane et définissant une couche équivalente de rugosité (CER) d'épaisseur H . Suivant la notation de *Vandembroucq* et de *Walther* la valeur de H est calculée par les équations (5.2.12). Ainsi, si Δ est la distance entre un point éloigné de la surface par rapport à la hauteur moyenne du profil de rugosité on a :

$$T(w) = T_0 + \Im[w - \omega_0] \quad , \Delta > L_{max} \quad (5.2.13)$$

où ω_0 est le terme constant de l'équation. Donc la position de l'isotherme équivalente sera décalée d'une quantité :

$$H = \Im[\omega_0] = \frac{\Re[F[h]]}{2n} = \dots = \frac{1}{2n} \sum_{k>0} |F[h_k]|^2 k \quad (5.2.14)$$

Le dernier passage est obtenu par *Vandembroucq* en utilisant une forme asymétrique du théorème de Parseval.

On retrouve que le décalage de l'isotherme dans la région lointaine de la surface est exprimé à partir de la DSP $|F[h_k]|^2$ de la fonction h . En se rappelant que cette fonction indique point par point la hauteur du profil rugueux par rapport à l'axe x , on obtient donc bien que le décalage H est corrélé à la statistique de surface.

Couche équivalente en régime périodique

Afin d'étendre ce concept de couche équivalente au cas d'une excitation de surface photothermique modulée, *Walther* reprend l'équation 5.2.14 et l'applique au cas d'une configuration expérimentale périodique. La valeur de H correspond à une réduction de la pénétration des ondes thermiques dans la masse, ce qui correspond à une réduction de la conductivité thermique du matériau dans la région sub-surfacique. En fait, le transfert thermique à l'intérieur de la masse est engendrée par des ondes thermiques générées à la surface rugueuse, ondes thermiques dont le profil suit le profil de rugosité de la même façon que les isothermes dans la configuration de régime permanent. Si la rugosité de surface est faible, après avoir parcouru une distance H à l'intérieur de la masse, le front des ondes thermiques sera de nouveau comparable à celui-là produit par

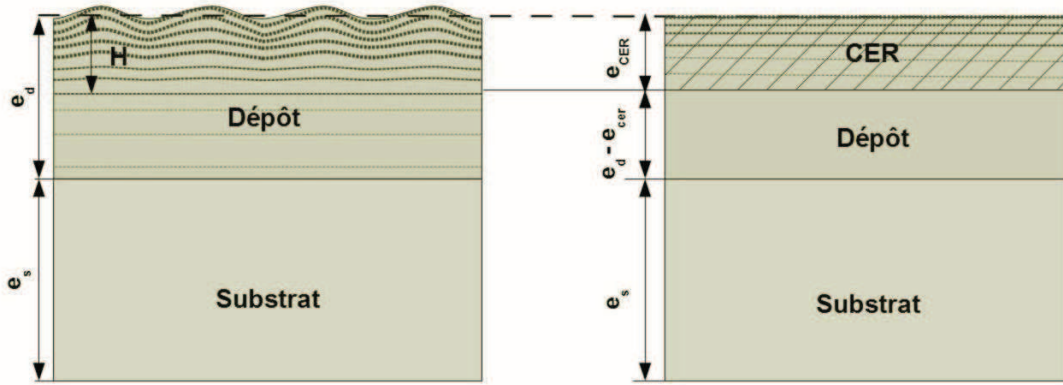


FIGURE 5.2.7: couche Équivalente Rugosité (CER)

une couche plane effective, mais dans ce cas l'*offset* H est dépendant de la profondeur de pénétration de l'onde thermique $\mu(f)$ à la fréquence f . Les conditions d'application de l'approche de *Walther* sont imposées par les conditions d'application de la méthode par transformée conforme traitée précédemment. Le rayon de la tache laser r_0 doit être beaucoup plus grand que la plus grande longueur d'onde spatiale du profil L_{max} afin de pouvoir affirmer que la surface est à la même température à chaque instant. De plus, si on considère que la DSP du profil rugueux agit comme un filtre passe-bas pour les ondes thermique, le profil des ondes thermiques est une fonction de la distribution fréquentielle des hauteurs du profil rugueux. Les ondes thermiques à grande pénétration thermique moyenneront leur effet sur les grandes longueurs d'onde du profil que sur les petites, et leur forme à grande distance de la surface sera comme si elles étaient produites sur une surface équivalente plane. Par contre les ondes thermiques à haute fréquence seront majoritairement influencées par les grandes longueurs d'onde de profil de rugosité, voir la queue à haute fréquence de la DSP du profil. D'après ce raisonnement, nous pouvons généraliser l'équation (5.2.14) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} H &= \int_{k_{min}}^{k_{max}} |F_k|^2 k dk \\ &= \int_{1/\mu(f)}^{\infty} |F_k|^2 k dk \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

La fréquence de coupure est réglée par la longueur $\mu(f)$, et la fréquence spatiale maximale peut être approximée par l'infini sachant que la queue de la DSP décroît très rapidement pour des fréquences spatiales élevées. Dans la région proche de la surface, c'est-à-dire comprise entre le profil réel et le profil plat équivalent en position H , les ondes thermiques ont une forme fortement influencée par la rugosité et leur diffusion est décrite par la version tridimensionnelle de la longueur de pénétration thermique $\mu_{3D}(f)$. Cette quantité est toujours inférieure à μ_{1D} . Donc par rapport aux ondes générées par

une surface plane, les ondes thermiques générées par la surface rugueuse pénètrent moins dans le matériau, ce qui correspond à une onde thermique 1D générée à la surface plane d'une couche qui a une conductivité thermique réduite par rapport à la couche réel.

Du point de vue thermique nous modélisons cet effet thermique de la rugosité par une Couche Équivalente Rugosité (CER), homogène et plane d'épaisseur H , comme schématisé en figure 5.2.7.

Dans la région CER les paramètres thermiques sont une version réduite des paramètres thermiques du matériau réel. A la place de la diffusivité thermique du dépôt a_d , de l'effusivité thermique ε_d et des autres paramètres reliés à ceux-ci (conductivité thermique, masse volumique,...) il faudra utiliser des paramètres réduits a_d^* , ε_d^* , etc. Partant du fait que la pénétration thermique réelle est réduite par la quantité H , la longueur de pénétration thermique apparente s'écrit :

$$\mu^*(f) = \mu(f) - H(f) = \mu_f \cdot \left(1 - \frac{H(f)}{\mu(f)}\right) = \mu(f) \cdot r_f \quad (5.2.16)$$

où la quantité r_f agit comme un facteur d'amortissement thermique ayant pour définition $0 < r_f \leq 1$. Cette condition nous impose aussi que l'*off-set* thermique H ne soit jamais plus grand que la longueur de pénétration thermique μ ce qui correspond à la condition de faible rugosité évoquée par *Vandembroucq* à la base de son travail. Maintenant sachant que $(\mu^*)^2 \propto a^*$ d'après la relation (5.2.16) et la définition de longueur de pénétration thermique, nous pouvons écrire $(\mu \cdot r_f)^2 = \mu^2 \cdot r_f^2 \propto a \cdot r_f^2 \propto a^*$. Le choix de la façon d'appliquer le facteur de réduction aux autres paramètres semble plutôt arbitraire, mais en suivant la même approche que *Walther* concernant la distribution de la matière à la surface rugueuse (dite courbe de Abbott-Firestone), le capacité thermique peut s'écrire $\rho^* C_p = \rho C_p \cdot r_f$ et par la suite :

$$\begin{aligned} a^* &= a \cdot r_f^2 = (k/\rho C_p) \cdot r_f^2 = (k^*/\rho^* C_p) = k^*/(\rho C_p \cdot r_f) \rightarrow (k/\rho C_p) \cdot r_f^2 = k^*/(\rho C_p \cdot r_f) \\ &\Rightarrow k^* = k \cdot r_f^3 \end{aligned}$$

Finalement les paramètres thermiques modélisant la couche apparente s'écrivent :

$$a^* = a \cdot r_f^2$$

$$k^* = k \cdot r_f^3$$

$$(\rho^* C_p) = (\rho C_p) \cdot r_f$$

Expressions de l'épaisseur de couche équivalente pour différentes configurations fonctions analytiques de rugosité

Donnons quelques relations analytiques de H en fonction de la forme du profil de rugosité.

- Pour un profil de type sinusoïde, on a :

$$z(x) = A \sin(2 F_x \pi x)$$

Sa transformée de Fourier est (on note $\delta()$, la fonction de Dirac) :

$$F_k = i A \pi [\delta(k - F_x) + \delta(k + F_x)]$$

Pour calculer la DSP, on se sert du fait que (néanmoins, ce produit n'a pas de sens au point de vue mathématique) :

$$\delta(k - a) \cdot \delta(k - b) = 0 \text{ si } a \neq b$$

Ceci conduit à :

$$|F_k|^2 = F_k \overline{F_k} = (A \pi)^2 [\delta(k - F_x) + \delta(k + F_x)]$$

Et donc :

$$H(f) = \int_{k_\mu=1/\mu(f)}^{\infty} |F_k|^2 k dk = A^2 \pi^2 F_x (1 - H(k_\mu - F_x))$$

- Pour le profil de type sinusoïde redressé double alternance, on a :

$$z(x) = A \|\sin(2 F_x \pi x)\|$$

Sa transformée de Fourier est (on note $\delta()$, la fonction de Dirac) :

$$F_k = 2 A \pi \delta(k) - 2 A \pi \sum_{p=-\infty, p \neq 0}^{+\infty} \frac{\delta(k - 2 p F_x)}{4 p^2 - 1}$$

Ceci conduit à :

$$|F_k|^2 = (2 A \pi)^2 \delta(k) + (2 A \pi)^2 \sum_{p=-\infty, p \neq 0}^{+\infty} \frac{\delta(k - 2 p F_x)}{(4 p^2 - 1)^2}$$

Et donc :

$$H(f) = \int_{k_\mu=1/\mu(f)}^{\infty} |F_k|^2 k dk = (2 A \pi)^2 \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{2 p F_x (1 - H(k_\mu - 2 p F_x))}{(4 p^2 - 1)^2}$$

- Pour un profil de type sinusoïdal redressé simple alternance, on a :

$$z(x) = A \sin(2 F_x \pi x) \text{ si } 0 \leq x \leq \frac{1}{2 F_x}$$

$$= 0 \text{ sinon}$$

Sa transformée de Fourier est :

$$F_k = A \pi \delta(k) - i \frac{A}{4} \delta(k - F_x) + A \pi \sum_{p=-\infty, p \neq 0}^{+\infty} \frac{\delta(k - 2 p F_x)}{4 p^2 - 1}$$

Son conjugué est donc :

$$F_k = A \pi \delta(k) + i \frac{A}{4} \delta(k - F_x) + A \pi \sum_{p=-\infty, p \neq 0}^{+\infty} \frac{\delta(k - 2 p F_x)}{4 p^2 - 1}$$

Ceci conduit à :

$$|F_k|^2 = (A \pi)^2 \delta(k) + \left(\frac{A}{4}\right)^2 \delta(k - F_x) + (A \pi)^2 \sum_{p=-\infty, p \neq 0}^{+\infty} \frac{\delta(k - 2 p F_x)}{(4 p^2 - 1)^2}$$

Et donc :

$$H(f) = \int_{k_\mu=1/\mu(f)}^{\infty} |F_k|^2 k dk =$$

$$= F_x \left(\frac{A}{4}\right)^2 (1 - H(k_\mu - F_x)) + (A \pi)^2 \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{2 p F_x (1 - H(k_\mu - 2 p F_x))}{(4 p^2 - 1)^2}$$

- Dans le cas d'un profil général (obtenu par usinage par exemple), les auteurs s'accordent pour modéliser le profil de rugosité à partir de fonctions self-affine qui obéissent au principe de facteur d'échelle du type² :

$$x \rightarrow b x \text{ et } z \rightarrow b^\zeta z$$

Dans cette relation ζ ($0 < \zeta < 1$) est l'exposant de rugosité. On définit la rugosité moyenne par A et la plus grande périodicité spatiale par $L_{max} = 1/F_x$. *Vandembroucq* montre que :

$$H(f) = \begin{cases} H_0 & , \text{ si } \mu(f) \geq L_{max} \\ H_0 \left[\frac{\mu(f)}{L_{max}}\right]^{2\zeta-1} & , \text{ sinon} \end{cases}$$

Avec :

$$H_0 = C(\zeta) \frac{A^2}{L_{max}} \quad (5.2.17)$$

2. Voir annexe A.2.

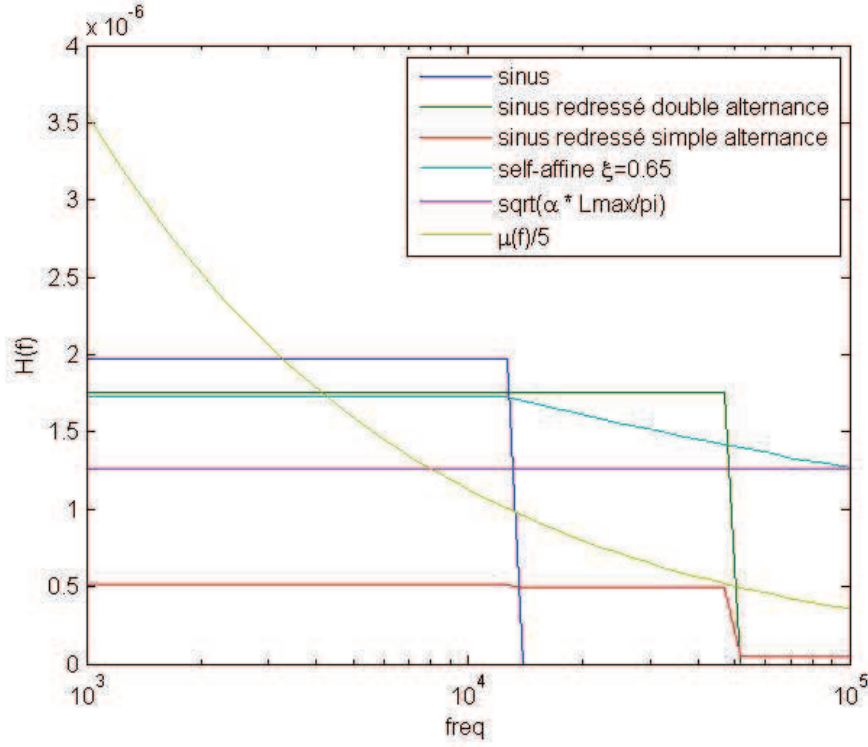


FIGURE 5.2.8: représentation de l'épaisseur de la couche fictive en fonction de la fréquence d'excitation pour les valeurs de A , F_x et α définies dans le texte. On représente sur le même graphique la valeur de la profondeur de pénétration de l'onde thermique (divisée par 5) en fonction de la fréquence.

où :

$$C(\zeta) = \pi \frac{Z(2\zeta)}{Z(2\zeta + 1)}$$

et $Z(\zeta) = \sum_k 1/k^\zeta$ est la fonction zêta de Riemann.

Nous représentons sur la figure 5.2.8, les valeurs de H en fonction de la fréquence f de l'excitation thermique pour le jeu de paramètres suivant :

$$A = 1 \mu\text{m},$$

pour la valeur moyenne de rugosité ;

$$L_{max} = 5 \mu\text{m},$$

pour la plus grande périodicité spatiale ;

$$\alpha = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

pour la diffusivité thermique du matériau qui conduit donc à la profondeur de l'onde thermique $\mu(f) = \sqrt{\alpha/(\pi f)}$ à la fréquence f .

Sur la figure 5.2.8, on constate c'est le profil sinusoïdal qui conduit à la plus grande valeur de H , puis le profil en sinus redressé double alternance et enfin le profil sinus redressé simple alternance. Cette tendance respecte le sens commun. La fonction de profil self-affine est très proche du comportement de la fonction sinus redressé double alternance lorsque $\mu(f) > L_{max}$, ce qui est cohérent d'un point de vue physique. Par contre, on constate que la valeur de H tend rapidement vers 0 pour la fonction sinus redressé double alternance lorsque $\mu(f) < L_{max}$ alors que sa valeur décroît de manière monotone pour la fonction self-affine. Ce résultat traduit bien la meilleure cohérence d'un profil bâti sur des fonctions self-affines pour modéliser un profil rugueux obtenu à la suite d'une opération d'usinage par exemple.

5.2.2.3 Application sur un échantillon de tungstène

Nous avons voulu vérifier la pertinence des développements précédents en nous basant sur les valeurs de phase et d'amplitude obtenues sur l'échantillon de tungstène, que nous avons étudié au chapitre précédent, et qui nous a permis de valider l'étalonnage de notre détecteur infrarouge. La surface de l'échantillon a été polie mécaniquement avec plusieurs disques abrasifs, à granulométrie décroissante. La rugosité moyenne finale attendue est de 1 μm . En utilisant les propriétés du tungstène ($k = 196 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\rho = 19300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_p = 134 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), nous utilisons la technique précédente avec un profil décrit par fonction self affine dont les paramètres sont : $A = 1,1 \mu\text{m}$, $L_{max} = 5 \mu\text{m}$ et $\xi = 0,65$. Nous obtenons le résultat présenté sur les figures 5.2.9 pour l'amplitude et pour la phase. Nous constatons une très bonne adéquation avec les mesures réalisées. On retrouve notamment bien la pente -1/2 sur l'amplitude en échelle log-log, correspondant à une phase de -45° caractéristique de la diffusion dans un milieu infini aux basses fréquences puis la "remontée caractéristique de la présence d'un dépôt plus résistif aux hautes fréquences. Nous trouvons que l'épaisseur de la couche effective est constante sur le domaine fréquentiel exploré et égale à 1,725 μm . Enfin nous reportons sur les figures 5.2.10 les valeurs de la conductivité thermique et de la capacité thermique par unité de volume de la couche effective en fonction de la fréquence d'excitation. Ceci nous permet de valider non seulement la modélisation proposée mais aussi la procédure d'étalonnage du détecteur IR réalisée au chapitre précédent.

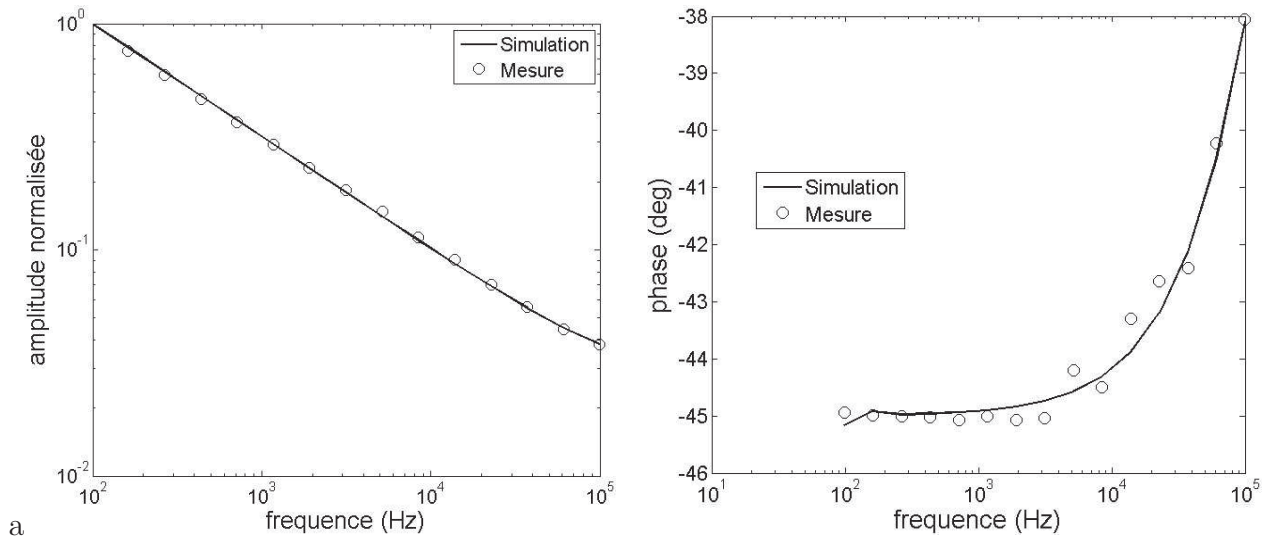


FIGURE 5.2.9: amplitude et phase d'un échantillon de tungstène avec une surface rugueuse.

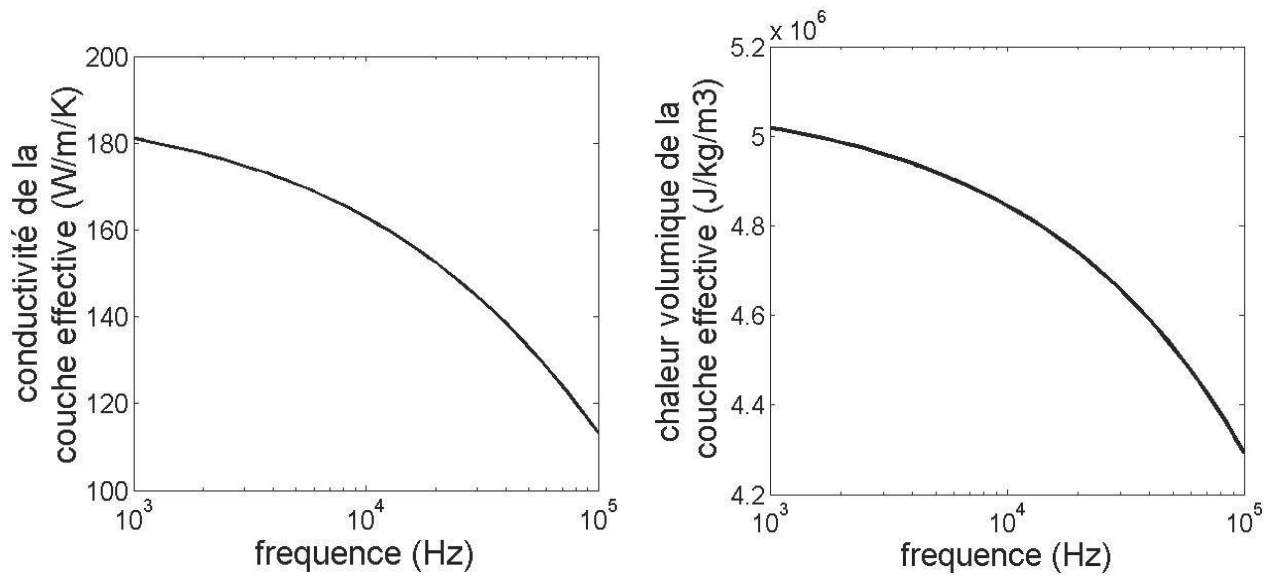


FIGURE 5.2.10: conductivité thermique et capacité thermique par unité de volume de la couche effective en fonction de la fréquence

5.3 Estimation des propriétés thermiques

L'estimation des propriétés thermiques recherchées (diffusivité thermique, conductivité thermique, ou RTC) est obtenue par une méthode d'optimisation non linéaire à recherche locale. Il s'agit d'ajuster les résultats des simulations des modèles thermiques aux données expérimentales en faisant varier judicieusement les paramètres recherchés. Nous ne nous attarderons pas trop ici sur la technique utilisée dans cette thèse (méthode de Levenberg Marquardt) car elle est classique et très largement décrite dans les ouvrages consacrés aux méthodes de minimisation. Nous rappellerons donc brièvement la technique et nous montrerons comment nous pouvons déduire les domaines de confiance sur les paramètres estimés à partir de cette technique.

5.3.1 Fonctionnelle à minimiser

L'identification de paramètres se fait en plusieurs étapes. Une fonction objectif à minimiser est tout d'abord choisi pour réaliser l'ajustement des données expérimentales T_{mes} sur le modèle T_{sim} , dans notre cas ce critère est quadratique :

$$F(a) = \sum_{i=1}^N |T_{sim}(t_i, \mathbf{a}) - T_{mes}(t_i)|^2 \quad (5.3.1)$$

$\mathbf{a}$ étant le vecteur des paramètres à identifier.

Dans le cas de mesures fréquentielles la fonctionnelle à minimiser porte sur la phase ou sur l'amplitude et s'écrit donc sous la forme du critère quadratique suivant :

$$F(a) = \sum_{i=1}^N e_i^2$$

Avec :

$$e_i = \beta (A_{sim}(t_i, \mathbf{a}) - A_{mes}(t_i))$$

ou ,

$$e_i = (1 - \beta) \frac{\varphi_{sim}(t_i, \mathbf{a}) - \varphi_{mes}(t_i)}{\max(\varphi_{mes}(t_i))}$$

ou β est un paramètre.

Nous avons introduit un paramètre d'adimensionnement sur la phase, l'amplitude est en fait déjà normalisée par rapport à sa valeur maximale. Cependant, comme nous avons pu le voir au travers de l'analyse de sensibilité, la phase est la grandeur la plus sensible vis-à-vis de la variation des paramètres thermiques.

5.3.2 Algorithme de Levenberg-Marquardt

Pour minimiser F , l'algorithme d'optimisation utilisé est celui de Levenberg Marquart [Kelley 99], ce calcul est réalisé via la fonction "lsqnonlin" de Matlab. Cet algorithme est basé sur la méthode itérative suivante :

$$\mathbf{a}^i = \mathbf{a}^{i-1} - \left(J^T J + \mu I \right)^{-1} J^T \mathbf{e}$$

Avec $\mathbf{e} = [e_i]$.

Dans cette technique le Hessien (dérivée seconde de la fonctionnelle par rapport aux paramètres recherchés) est approximé à partir de la matrice jacobienne dont la composante J_φ définit par la phase s'écrit :

$$J_\varphi = \begin{bmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial a_n} \end{bmatrix}$$

Dans cette expression on reconnaît donc les fonctions de sensibilités par rapport aux paramètres recherchés.

Le paramètre μ est utilisé pour conditionner au mieux la matrice à inverser. Lorsque l'on se dirige vers le minimum de la fonctionnelle, la valeur de μ est diminuée afin d'accélérer la convergence tout en assurant l'inversion de la matrice.

Nous accordons une grande importance au choix des valeurs initiales des paramètres à estimer, l'estimation étant non linéaire en regard de ces derniers.

La matrice de covariance sur les paramètres optimaux est approximée par :

$$\text{cov}(\mathbf{a}_{\text{opt}}) = \left(J(\mathbf{a}_{\text{opt}})^T J(\mathbf{a}_{\text{opt}}) \right)^{-1} \sigma_\varphi$$

Où l'écart-type sur la phase est approximée par :

$$\sigma_\varphi = \frac{\mathbf{e} \mathbf{e}^T}{N}$$

Applications

« Je n'ai pas échoué, j'ai trouvé
dix mille moyens qui ne
fonctionnent pas. »"

(Albert Einstein)

Chapitre 6

Caractérisation thermique des matériaux fondus à l'échelle du microlitre

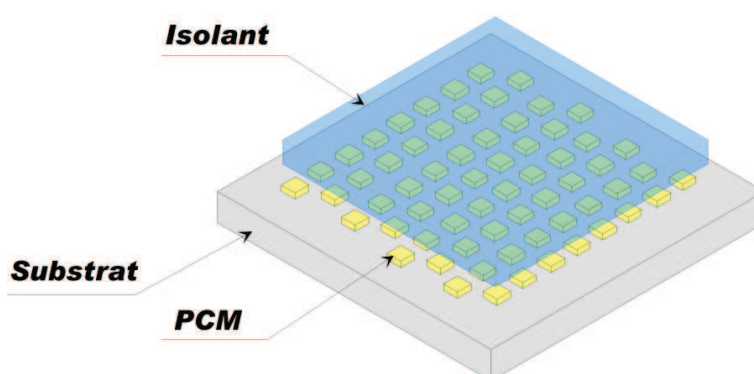


FIGURE 6.0.1: approche envisagée afin de garder en place le chalcogénure fondu.

L'objectif des mesures décrites à ce chapitre est la caractérisation thermique d'un chalcogénure fondu à l'échelle du nanolitre. Une structure adaptée à ces conditions extrêmes de manipulation a donc dû être conçue à partir des outils théoriques et expérimentaux décrits précédemment. Les échantillons pour la mesure en phase solide, ayant généralement la forme d'une couche mince de 100 à 500 nm d'épaisseur et de 5 à 7 mm de largeur, ne seraient pas stables mécaniquement aux hautes températures après enrobage dans une couche de protection (englobant également les faces latérales). L'épaisseur de la structure doit être de l'ordre de quelques centaines de nm pour simuler le volume d'une cellule PCRAM. Ceci nous a incité à envisager une autre approche, schématisée en figure 6.0.1. Le laboratoire MDM a développé une méthode pour déposer aléatoirement des structures parallélépipédiques de chalcogénure à la surface d'un substrat via la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques, de l'anglais MOCVD. Jouant sur les

paramètres de déposition des éléments tellure, antimoine et germanium, des structures hémisphériques ou parallélépipédiques de Ge-Sb-Te, notés MOGST, ont été déposées sur un substrat de silicium (100) oxydé. Les propriétés thermiques et physicochimiques de la silice amorphe, du nitrure de silicium amorphe et de l'alumine amorphe ont été étudiées au Laboratoire TREFLE et au Laboratoire MDM afin de déterminer le matériau le plus adapté pour constituer la couche de protection de l'alliage Ge-Sb-Te pour qu'il soit thermiquement et mécaniquement stable ainsi que chimiquement inerte sur toute la plage de températures explorées. Sachant que la technique de EBPVD permet de déposer aisément la silice amorphe à basse température et que les mesures de Schick [Schick 11] ont montré que ses propriétés thermiques restent constantes sur la plage de la températures ambiante jusqu'à 500°C, cet oxyde a été sélectionné comme matériau de protection pour les échantillons à base chalcogène. La caractérisation thermique de l' Al_2O_3 amorphe a été réalisée en parallèle afin de connaître les propriétés listées dans le tableau 6.1 nécessaires à la caractérisation thermique des structures chalcogénures recouvertes par ce matériau.

TABLEAU 6.1: mesures réalisées dans le cadre de ce travail concernant les matériaux isolants.

Propriétés recherchées		Matériaux	Technique
k_{a-SiO_2}	$R_c^{SiO_2-sub}$	Silice déposé en couche mince sur substrat	EBPVD
$k_{a-Al_2O_3}$	$R_c^{Al_2O_3-sub}$	Alumine déposé en couche mince sur substrat	ALD

La RTC, notée R_c ou R_i si on raisonne en terme d'interfaces, peut être obtenue via la technique de radiométrie photothermique et la méthode décrite au chapitre 5 à condition de disposer d'une série d'échantillons de différentes épaisseurs. Par contre, l'épaisseur des structures Ge-Sb-Te obtenues par méthode MOCVD n'étant pas maîtrisable, seule la Résistance Thermique (RTH) de l'ensemble du dépôt peut être estimée. Les mesures réalisées sur les échantillons fondus sont listées dans le tableau 6.2 :

TABLEAU 6.2: mesures réalisées dans le cadre de ce travail sur les matériaux chalcogénures.

Propriétés recherchée	Système
RTH	Substrat / MOGST / SiO2
RTH	Substrat / MOGST / Al2O3

6.1 Caractérisation thermique de l'alumine amorphe



FIGURE 6.1.1: section transversale MEB d'un échantillon $Si/SiO_2//Al_2O_3/Pt$. Les épaisseurs sont aussi indiquées.

Une série de quatre échantillons $Si/SiO_2//Al_2O_3/Pt$ dont seule l'épaisseur de la couche d'alumine change, a été réalisée afin d'estimer la conductivité thermique de la couche d'alumine et la résistance d'interface entre toutes les couches de dépôt selon la méthodologie introduite au chapitre 4. L'alumine amorphe a été déposée au laboratoire MDM par technique ALD à basse température (désormais notée FAST-ALD). La section 3.5.2 comporte une description détaillée du procédé de fabrication, du réacteur ALD et des paramètres utilisés afin d'effectuer une déposition à la température de 100°C.

L'image d'une section transversale d'un échantillon avec une couche de 150 nm d'alumine par MEB est présentée en figure 6.1.1. Les épaisseurs des couches d'alumine et les noms des échantillons sont indiqués dans le tableau 6.3 ainsi que le type de substrat, l'épaisseur et la typologie du transducteur métallique utilisé. L'épaisseur réelle de la couche d'alumine a été mesurée par ellipsométrie au MDM, l'épaisseur nominale correspond à l'épaisseur ciblée par le procédé de déposition. Le substrat de silicium se termine par une couche de 50 nm d'oxyde de silicium obtenu par oxydation thermique. Les mesures des propriétés physicochimiques et la caractérisation thermique du substrat et du transducteur ont déjà été effectuées par l'équipe thermocinétique et sont décrites au chapitre 2.

TABLEAU 6.3: échantillons d'alumine amorphe déposés par FAST-ALD sur substrat de silicium oxydé.

Label	Nature du substrat	Transducteur	Épaisseur réelle	Épaisseur nominale
SAV469	n-Si/SiO ₂	30 nm Pt	145,9 nm	150 nm
SAV497	n-Si/SiO ₂	30 nm Pt	193,8 nm	200 nm
SAV473	n-Si/SiO ₂	30 nm Pt	296,5 nm	300 nm
SAV495	n-Si/SiO ₂	30 nm Pt	389,4 nm	400 nm

Des mesures par radiométrie photothermique modulée ont été menées pour ces échantillons de la température ambiante jusqu'à une température de 600°C sous atmosphère contrôlée¹ avec une montée en température de 10°C/min. Nous décrivons dans les sous-sections suivantes deux séries de mesures :

1. alumine amorphe « as grown »
2. alumine amorphe stabilisée par RTP (de l'anglais Rapid Thermal Process)

Nous appelons « as grown », l'alumine uniquement déposée par ALD, sans autre traitement, immédiatement recouverte par le transducteur métallique. Avec l'alumine amorphe « stabilisée », nous évoquons ici toujours le même Al_2O_3 obtenu lors du même processus de déposition ALD, mais dans ce cas un recuit thermique rapide a été effectué avant la déposition du platine. Dans la suite du texte, ce type d'échantillon est aussi appelé alumine-RTP Rapid Thermal Process (RTP). La technique physique d'évaporation du platine constitue une autre différence importante entre les deux séries d'échantillons : platine par EBPVD pour l'alumine « as grown », platine par pulvérisation pour l'alumine stabilisée.

6.1.1 Caractérisation thermique de l'alumine amorphe « as grown »

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'alumine amorphe « as grown » pour laquelle le transducteur platine a été déposé par technique EBPVD. L'acquisition de tous les points PTR de 50°C jusqu'à 500°C avec une montée de 10°C/min a duré environ cinq heures, l'échantillon est donc soumis à une contrainte thermique² importante. Pour cette raison, une analyse par réflectométrie X aux petits angles et par diffraction X, a été menée au laboratoire MDM afin de vérifier les effets

1. Argon Alphagaz de chez Airliquide : 99,9999% de pureté globale, 0,5ppm d'eau et 0,1ppm d'hydrogène

2. Dans le contexte de la technologie des circuits intégrés on définit cette contrainte thermique comme étant égale à la quantité totale d'énergie thermique transférée pendant une élévation en température aux composants microélectroniques. Une faible contrainte thermique est par exemple demandée afin d'empêcher une redistribution des atomes dopants dans une couche semi-conducteur. Cette énergie thermique est proportionnelle à la température imposée pour le temps écoulé à cette température. Suivant sa définition, une faible contrainte thermique peut être obtenue aussi pendant un procédé à haute température compte tenu que le temps écoulé soit très court (de l'ordre de quelques secondes).

que cette contrainte thermique imposée à l'échantillon a pu engendrer. Dans la suite ces techniques sont notées : XRR et X Ray Diffraction (XRD). À partir de l'analyse des données XRR présentées en figure 6.1.2-a) la rugosité surfacique (à la surface du transducteur métallique) est d'environ 1 nm et cette valeur est très peu affectée par le recuit à 600°C. La netteté des pics de diffraction X de l'image 6.1.2-b) révèle un incrément de la taille de grain du transducteur à cause du recuit. Seuls des pics de diffraction pour le platine sont visualisés sur ce diffractogramme X, ce qui confirme qu'aucune cristallisation de l'alumine amorphe chauffée à 600°C n'est engendrée.

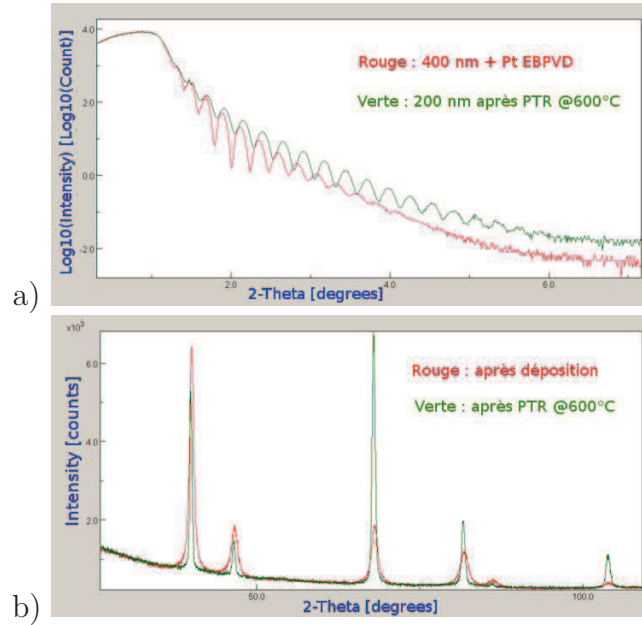


FIGURE 6.1.2: spectres de réflexion par incidence rasante de rayons X en a) et par diffraction en b) sur l'alumine « as grown » recouverte par Pt-EBPVD avant et après la mesure PTR à 600°C.

Concernant la caractérisation thermique, l'estimation de RTH est effectuée avec des mesures en amplitude et en phase sur la plage de fréquences [1-100]kHz . Les valeurs obtenues en fonction de l'épaisseur et de la température sont présentées en figure 6.1.3. La conductivité thermique de la couche de silice étant déjà connue grâce à nos études précédentes (voir chapitre 2), les valeurs RTH mesurées ici sont proportionnelles à l'épaisseur du dépôt d'alumine telles que :

$$RTH = R_{Al_2O_3} + R_{SiO_2} + R_c = \frac{e_{Al_2O_3}}{k_{Al_2O_3}} + \frac{e_{SiO_2}}{k_{SiO_2}} + R_c$$

où $R_c = R_c^{Pt/Al_2O_3} + R_c^{Al_2O_3/SiO_2} + R_c^{SiO_2/Si}$, est la somme des résistances thermiques de contact entre toutes les couches. Les courbes de résistance thermique en fonction de

l'épaisseur ne présentent pas le profil attendu et les estimations sont affectées par une erreur expérimentale importante.

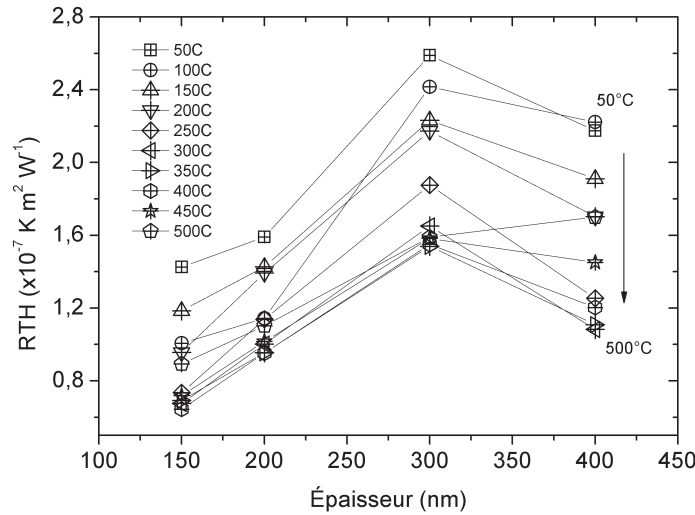


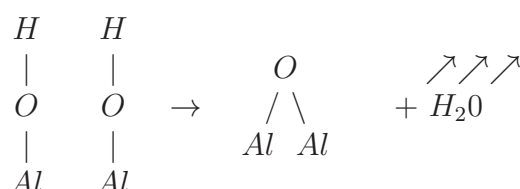
FIGURE 6.1.3: résistance thermique totale RTH du dépôt $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ tracée en fonction de l'épaisseur de la couche d'alumine.

L'observation des résultats des calculs de minimisation de l'écart entre le modèle et les mesures de phase et d'amplitude montrent que des phénomènes nouveaux apparaissent surtout entre 200°C et 400°C (voir annexe B). Ce comportement étrange de la phase se produit pour tous les échantillons et est accentué par une augmentation d'épaisseur de l'échantillon. Les images obtenues grâce à la microscopie optique et notamment par microscope électronique à balayage (figure 6.1.5 et figure 6.1.6) montrent assez clairement la formation d'un gaz entre l'alumine et le transducteur métallique lors de la montée en température. Les images par microscope optique ont été obtenues à température ambiante sur un échantillon de 150 nm d'alumine chauffé jusqu'à 200°C puis refroidi. Les images MEB ont été acquises en utilisant un microscope de type environnemental³, permettant simultanément de chauffer l'échantillon et de prendre des images. Le processus de décollement résultant de la production de gaz entre l'alumine et la platine est évident. Les images MEB montrent notamment une forme bien arrondie de bulles qui grandissent avec la température et finissent par se « dégonfler » aux alentours de 400°C. Les images acquises à 100°C et 200°C ont une taille caractéristique respectivement de 5 μm et 10 μm contre une taille caractéristique de 100 μm aux autres températures. Ceci n'exclut pas la possibilité qu'il y ait eu une formation de gaz aussi à une température inférieure à 200°C. Des gonflements de 100 μm de diamètre sont notamment visibles

3. FEI Quanta 250 SEM <http://www.fei.com/default.aspx>

après un recuit à 200°C sur les images par microscope optique. Il faut ici remarquer que ce diamètre est d'environ un tiers de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Par ailleurs aux hautes températures une multitude de petits gonflements devient également visible, ce qui peut indiquer un processus auto-alimenté et à haute température, de nouvelles formations de gaz se produisent au court du temps à l'interface Al_2O_3/Pt .

La figure 6.1.4 schématise le processus produisant le gonflement de la surface de platine suite à une formation de bulles que nous supposons être d'hydrogène ou d'eau moléculaire. En effet la surface de l'alumine déposée par ALD, une fois en contact avec l'humidité de l'air, peut souvent se terminer par une mono-couche d'anions hydroxydes OH [Adiga 07, Sankara Raman 95]. La condensation de deux groupes hydroxydes engendrée par l'augmentation de température peut alors mener à la formation d'une molécule « libre » de H_2O à la surface de l'alumine. Ce processus chimique est décrit ci-dessous.



Après évaporation de H_2O la surface se termine désormais par une couche d'oxygène. D'après les travaux de *Sankara Raman*, un simple recuit de la surface à une température $T < 500^\circ C$ suffit pour transformer jusqu'à 70% de la couche hydroxyde en vapeur d'eau.

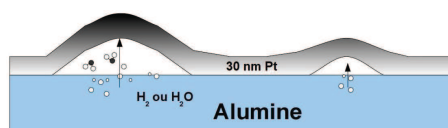


FIGURE 6.1.4: représentation du processus de formation des bulles surfaciques par désorption de molécules d'eau ou d'hydrogène.

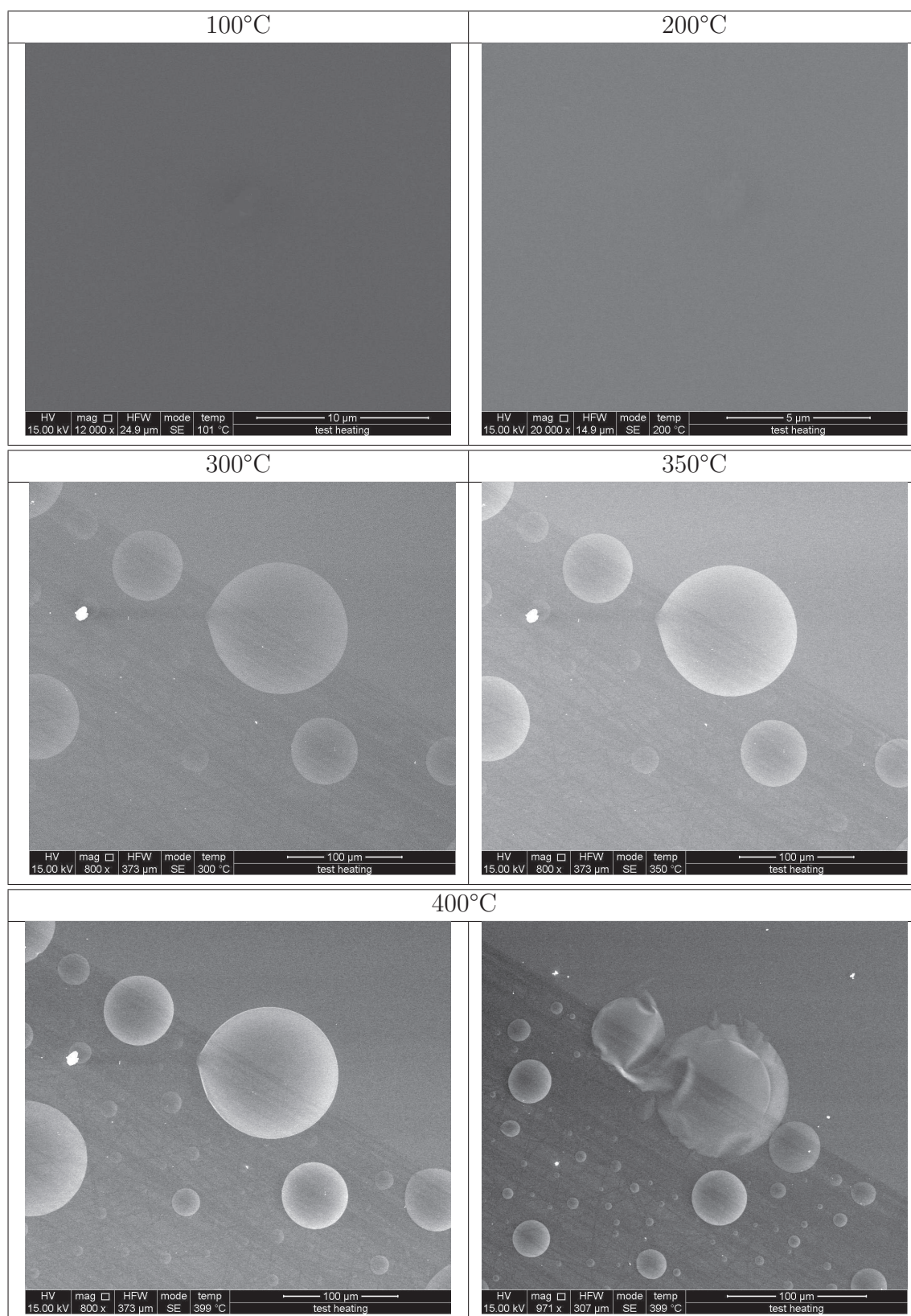


FIGURE 6.1.5: évolution de l'état de surface du SAV473 (300 nm d'épaisseur nominale de Al_2O_3) obtenue par MEB environnemental pendant un recuit entre la température ambiante et 600°C.

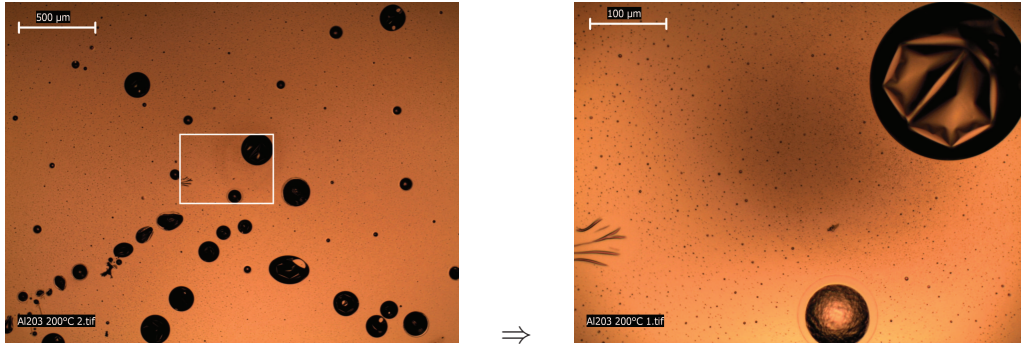


FIGURE 6.1.6: images par microscope optique de la surface du SAV497. L'échantillon a subi un recuit sous atmosphère contrôlée jusqu'à 200°C avec une rampe de 10°C/min. Plusieurs bulles sont visibles dont certaines ayant l'aspect de bulle dégonflée.

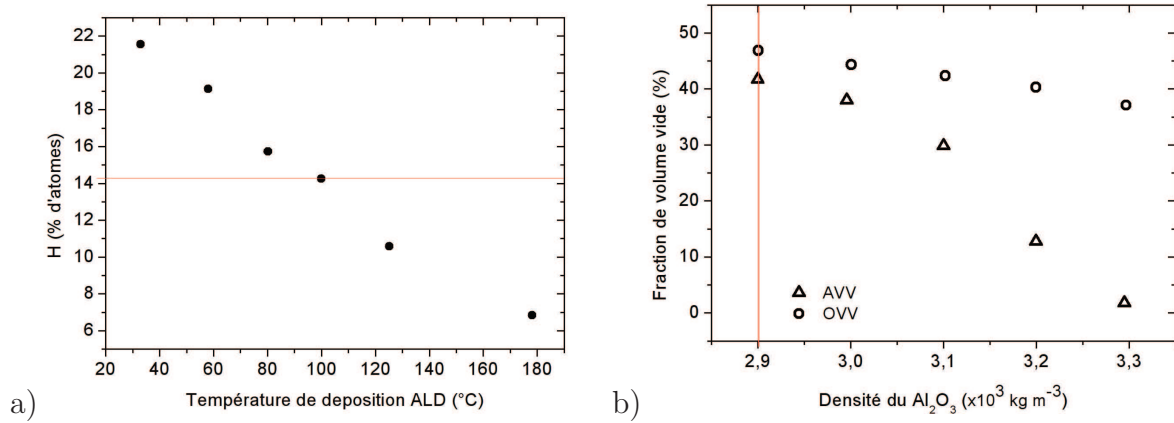


FIGURE 6.1.7: concentration de hydrogène dans des dépôts d'alumine reportée en fonction de la température de dépôt en a). Le rapport entre la concentration de oxygène et celle de l'aluminium est aussi reportée en b) [Groner 04].

Ce processus de dégazage peut être continûment alimenté par de l'hydrogène en provenance du volume d' Al_2O_3 amorphe. La contamination par l'hydrogène de l'alumine amorphe déposée par technique ALD peut être très importante [Groner 04]. Les données reportées sur la figure 6.1.7 nous montrent la relation existant entre la température à laquelle s'effectue la dépôt par ALD de ce type d'alumine et le pourcentage d'hydrogène contaminant la couche mince. Les auteurs démontrent que pour des températures de dépôt inférieures à 100°C, la contamination de H dans l'alumine peut s'élever à plus de 20%. Par simulation de dynamique moléculaire, le groupe d'*Adiga* [Adiga 07] a prouvé que cet hydrogène peut migrer sous l'effet de la température vers la surface de la couche d' Al_2O_3 . Une fois à la surface, cet hydrogène peut former de nouveaux groupes hydroxydes ou si la température le favorise, quitter directement la surface sous forme

de gaz (hydrogène moléculaire ou vapeur d'eau). Cette dernière hypothèse est supportée par la formation de petits gonflements aux températures plus élevées que nous avons décrite ci-dessus.

6.1.2 Caractérisation de l'alumine amorphe stabilisée

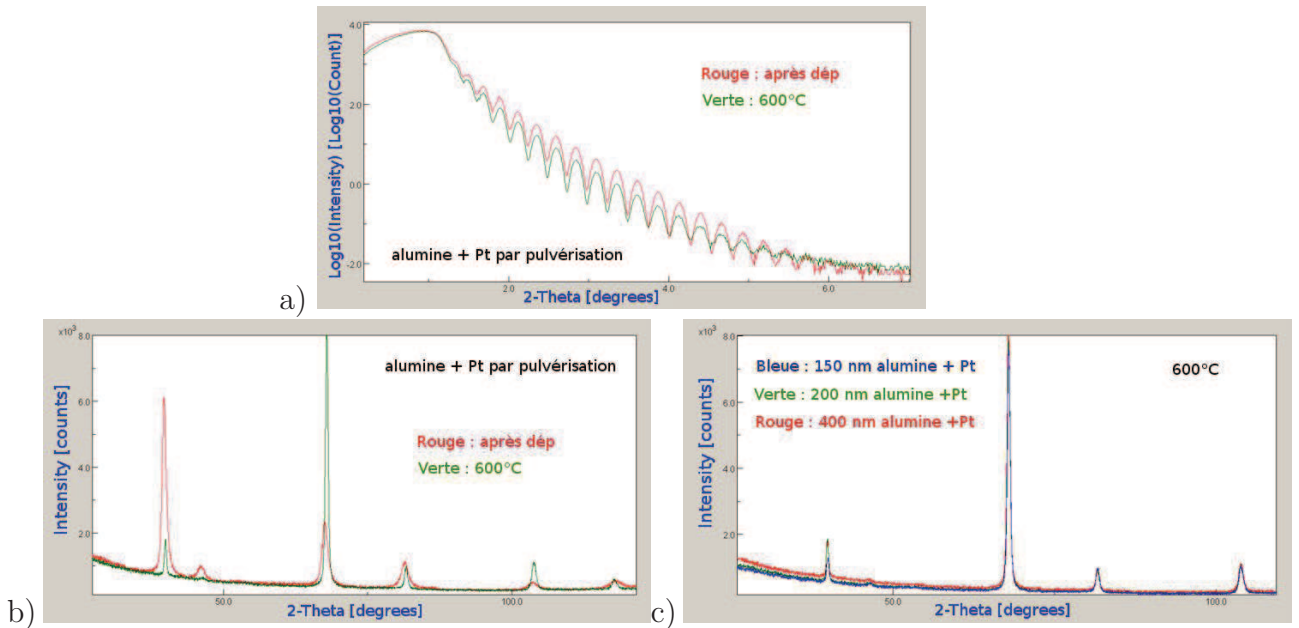


FIGURE 6.1.8: spectres de réflexion par incidence rasante de rayon X en a) et par diffraction en b) sur l'alumine-RTP recouverte par platine pulvérisée avant et après la mesure PTR à 600°C. En c) l'analyse XRD pour trois épaisseurs divers. Tous les pics de diffraction sont dus à la platine.

Dans cette section nous décrivons les étapes suivies pour limiter le dégazage de l'alumine pendant la mesure radiométrique évoquée à la section précédente. Les mêmes dépôts d'alumine listés dans le tableau 6.3 ont été soumis à un processus rapide de recuit à 400°C pendant 1 minute avant que le platine ne soit déposé. D'autre part, le platine a été déposé par pulvérisation plutôt que par EBPVD afin d'en améliorer l'adhésion avec le substrat en silice.

Les analyses par réflexion aux petits angles et par diffraction effectuées soit sur les échantillons tels que fabriqués, soit sur les échantillons recuits jusqu'à 600°C pendant la mesure PTR montrent une très faible augmentation de la rugosité surfacique : de 0,7 à 0,9 nm, figure 6.1.8-a). Cette augmentation de la rugosité peut dépendre de l'augmentation de la taille de grain du transducteur métallique et de leur réorganisation dans la direction (111) *out-of-plane*, mise en évidence par le contraste des pics de diffraction avant et après

recuit, figure 6.1.8-b). Le spectrogramme X de la figure 6.1.8-c), nous confirme qu'aucune cristallisation du $\alpha - Al_2O_3$ ne se produit à 600°C, toutes épaisseurs confondues.

Le résultat de l'analyse MEB présenté sur la figure 6.1.9 confirme qu'aucun phénomène apparent de gonflement à la surface du platine ne se produit pendant un recuit jusqu'à 600°C. Par contre vers 450°C, des grains de grande taille apparaissent clairement à la surface du platine, confirmant les résultats de l'analyse XRR (interprétés auparavant) concernant la rugosité surfacique et la taille des grains de Pt.

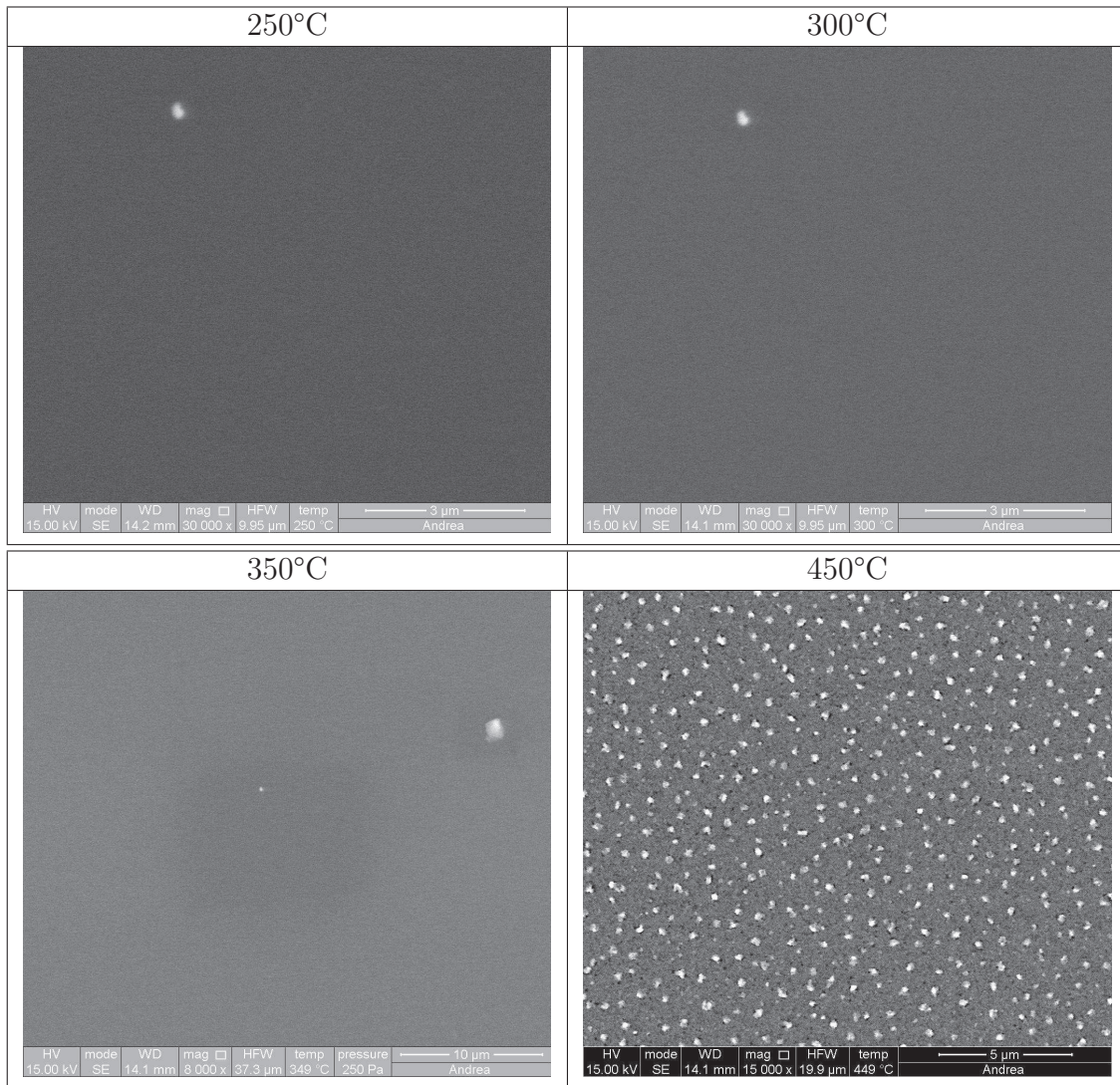


FIGURE 6.1.9: évolution de l'état de surface du SAV473 (300 nm d'épaisseur nominale de Al_2O_3) obtenue par MEB environnemental.

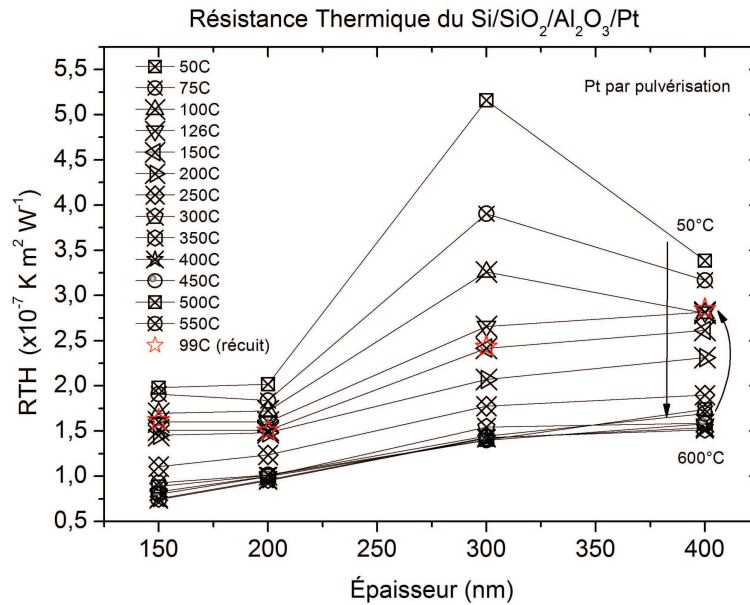


FIGURE 6.1.10: résistance thermique totale RTH du dépôt $SiO_2/Al_2O_3/Pt$ tracée en fonction de l'épaisseur de la couche d'alumine.

La variation de la résistance thermique totale du dépôt en fonction de l'épaisseur de l'alumine est montrée en figure 6.1.10, les résultats de la minimisation sur la phase sont reportés en annexe. Cependant, même si pour l'alumine stabilisée par RTP la RTH a une tendance beaucoup plus linéaire que pour l'alumine « as grown », la couche d'épaisseur de 300 nm (le SAV473) montre, aux basses températures, une valeur presque doublée de celles attendues en traçant une droite entre les points expérimentaux des couches 150, 200 et 400 nm. Le fait d'avoir déposé la couche en deux étapes⁴ ajoute une interface supplémentaire et son influence sur la mesure n'est pas négligeable. On constate que l'augmentation progressive de la température permet de faire « disparaître » cette interface. Ce recuit d'interface est confirmé par la stabilité de RTH quand la température est abaissée à 99°C, symbole (★) sur la figure 6.1.10-a). Signalons que nous avons obtenu un phénomène tout à fait similaire pour l'étude du GST en phase solide [Battaglia 10b]. Cependant, la disparition d'une interface amorphe/amorphe est ici envisagée, au contraire de ce qui a été proposé pour le GST solide où une interface amorphe/amorphe disparaît grâce à une transition de l'amorphe vers le cristallin (*amorphe/amorphe* → *cristallin/cristallin*).

Le procédé de recuit rapide à 400°C appliqué aux couches d'alumine avant la déposition du platine a en effet amélioré la stabilité de la couche d'alumine mais n'a pas été suffisamment long pour recuire l'interface Al_2O_3/Al_2O_3 de l'échantillon à 300 nm. Sachant que la RTH de la couche de 300 nm d'alumine montre une tendance linéaire seulement à partir de 200°C, et que pour des températures inférieures à 200°C les phases théorique

4. voir section 3.5.2 page 51

et expérimentale sont en accord, nous avons choisi de recuire cette couche à la température de 200°C sous flux d'argon pendant deux heures afin de vérifier nos hypothèses sur l'existence de l'interface Al_2O_3/Al_2O_3 discutée auparavant. Une mesure par radiométrie a été menée sur cet échantillon et les résultats de la RTH estimée sont montrés sur la figure 6.1.15 ensemble aux valeurs de RTH à 150, 200 et 400 nm. La tendance des valeurs RTH sur toutes les températures balayées confirme ainsi nos hypothèses car les valeurs aux basses températures ne montrent plus la tendance de la figure 6.1.10. Dans ce cas, les estimations de résistance thermique d'interface R_i et de conductivité thermique par cette procédure nous ont permis de réduire l'incertitude sur la mesure aux basses températures.

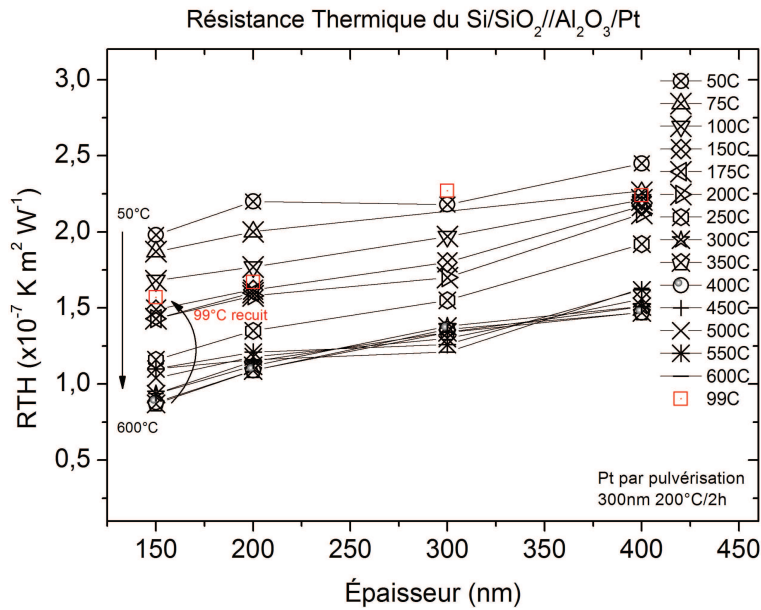


FIGURE 6.1.11: résistance thermique totale RTH du dépôt $SiO_2/Al_2O_3/Pt$ tracée en fonction de l'épaisseur de la couche d'alumine. La couche de 300 nm a été recuite à 200°C pendant 20 min avant la mesure PTR.

Afin d'interpréter les données photo-thermiques (PTR) concernant l'alumine « as grown + RTP » et l'alumine stabilisée (celle recuite à 200°C), nous pensons qu'une interface est localisée dans le dépôt d'alumine de 300 nm. Cette interface pourrait avoir été générée entre l'alumine déposée pendant le premier cycle ALD et celle déposée pendant le second. Cette théorie est basée sur l'observation expérimentale de la disparition de l'interface au fur et à mesure que la température de recuit de l'échantillon augmente jusqu'à 200°C.

L'encadré de la figure 6.1.12 schématise ces étapes chimiques ainsi que la formation d'une interface chimique suite à l'interruption puis à la reprise de la déposition. L'hypothèse à la base de ce raisonnement est que la présence d'espèces contaminantes à la

surface, provenant de l'humidité de l'air, peut empêcher la formation de liens chimiques forts entre le substrat d'alumine de la première déposition (30 nm) et de la seconde couche déposée (270 nm), après reprise du processus ALD, sachant que le caractère hydrophile de l'alumine amorphe est bien connu [Sankara Raman 95, Chang 04]. Des molécules d'eau peuvent avoir été absorbées à la surface de la première couche d' Al_2O_3 avant la seconde déposition.

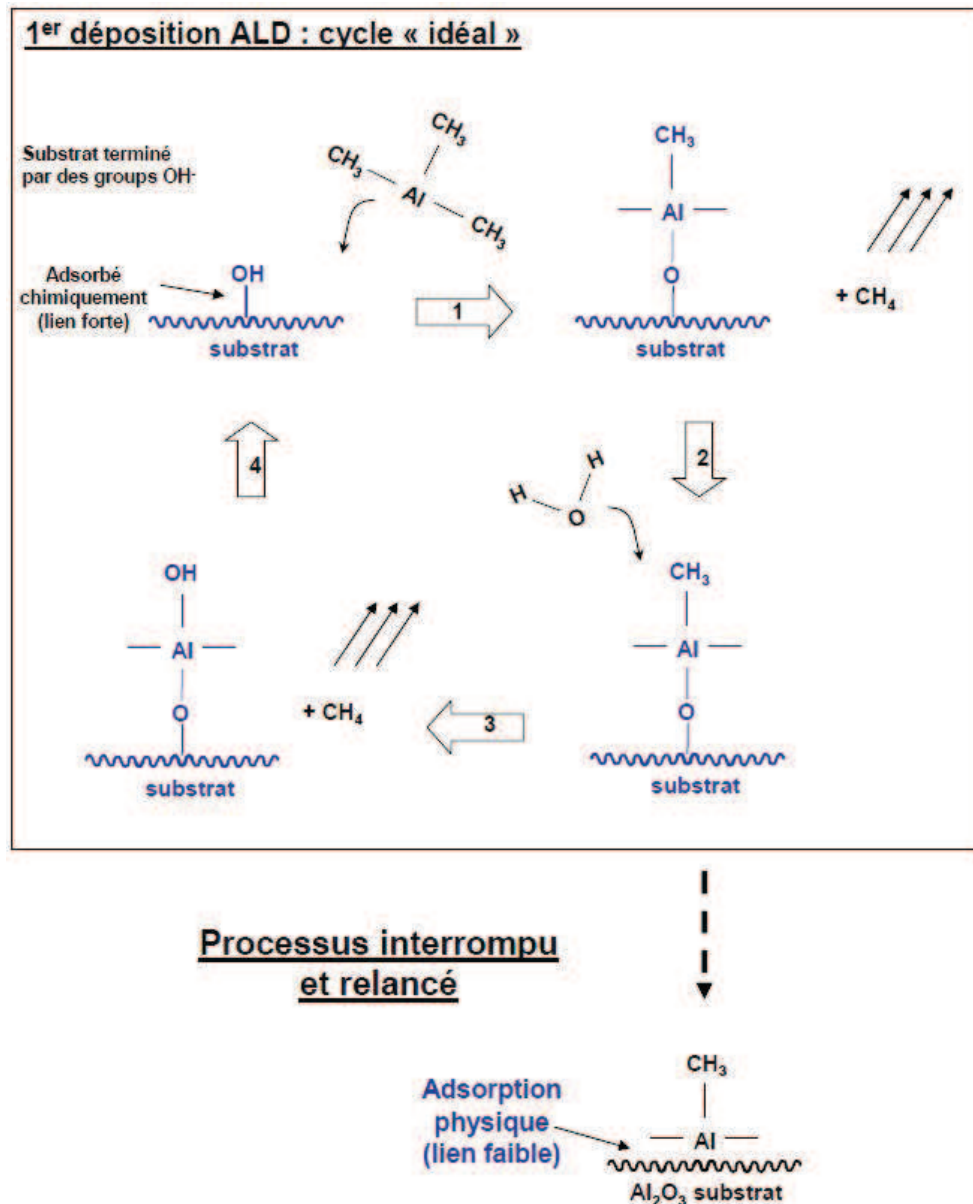


FIGURE 6.1.12: description du processus de formation d'une interface alumine/alumine.

Une interface, générée pendant l'interruption, réside désormais entre les deux couches. D'après cette hypothèse, le recuit thermique de la couche d' Al_2O_3 engendrerait un dégazage à l'interface pendant nos mesures PTR favorisant donc une recombinaison des liens atomiques entre l'alumine de la première déposition et celle de la deuxième. Une image plus détaillée de ce qui pourrait se produire à l'interface est donnée sur la figure 6.1.13. Nous savons que le pourcentage de groupes $(OH)^-$ à la surface détermine le degré du caractère hydrophile de l'alumine [KITA]. Si la surface a physisorbé des molécules d'eau pendant l'interruption du procédé de déposition, ces dernières seront faiblement liées à la surface grâce à des interactions de type dipôle-dipôle induit (Van der Waals) comme schématisées sur la figure 6.1.13-a) [Suni 06]. Le deuxième cycle de déposition commence à cette interface et les liens entre les premiers atomes de la deuxième couche et l'interface sont du même type. Comme schématisé sur la figure 6.1.13-b), un recuit thermique à basse température peut partiellement évacuer l'interface de ces molécules d'eau laissant des groupes hydroxydes faire office de ponts chimiques. Un recuit à une température plus élevée peut par contre complètement rétablir des liens forts du type Al-O-Al à l'interface. Cette hypothèse est basée sur un processus similaire intervenant aux interface silicium-silice amorphe [Ventosa 09].

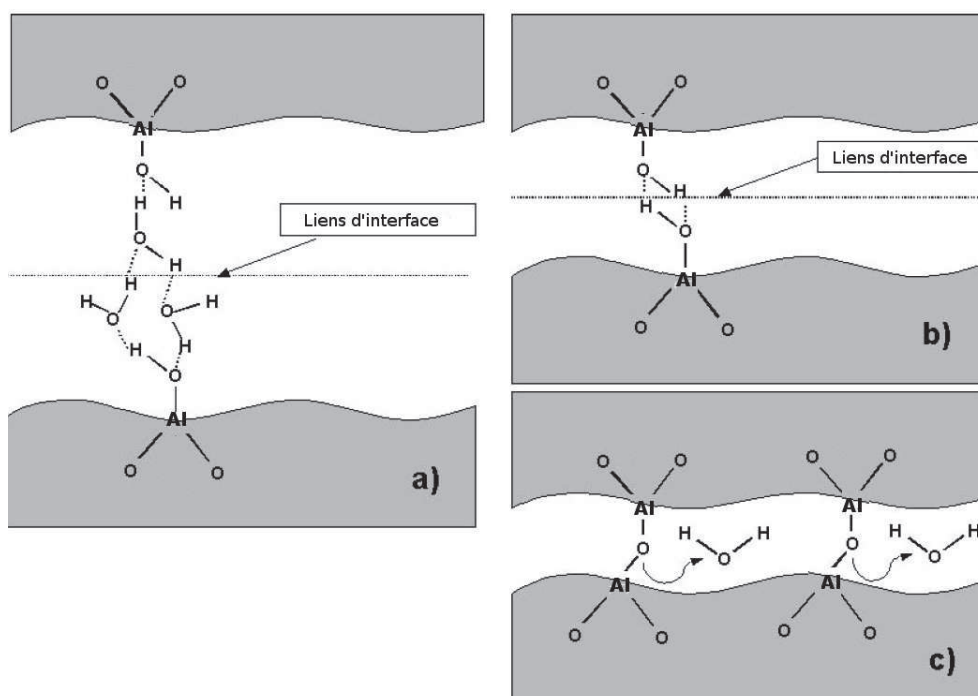


FIGURE 6.1.13: représentation schématique d'une interface constituée de molécules faiblement liées entre elles et avec les deux surfaces d'alumine a). Le recuit du dépôt totale engendre la formation de liens Al-O-Al fortes tout en libérant des molécules d'eau b) et c).

D'après cette hypothèse la suite de la deuxième déposition du processus ALD, qui se termine par la formation d'une couche « idéale » d'alumine déposée sur la première couche et de la formation et disparition de l'interface entre eux, peut être visualisé sur la figure 6.1.14.

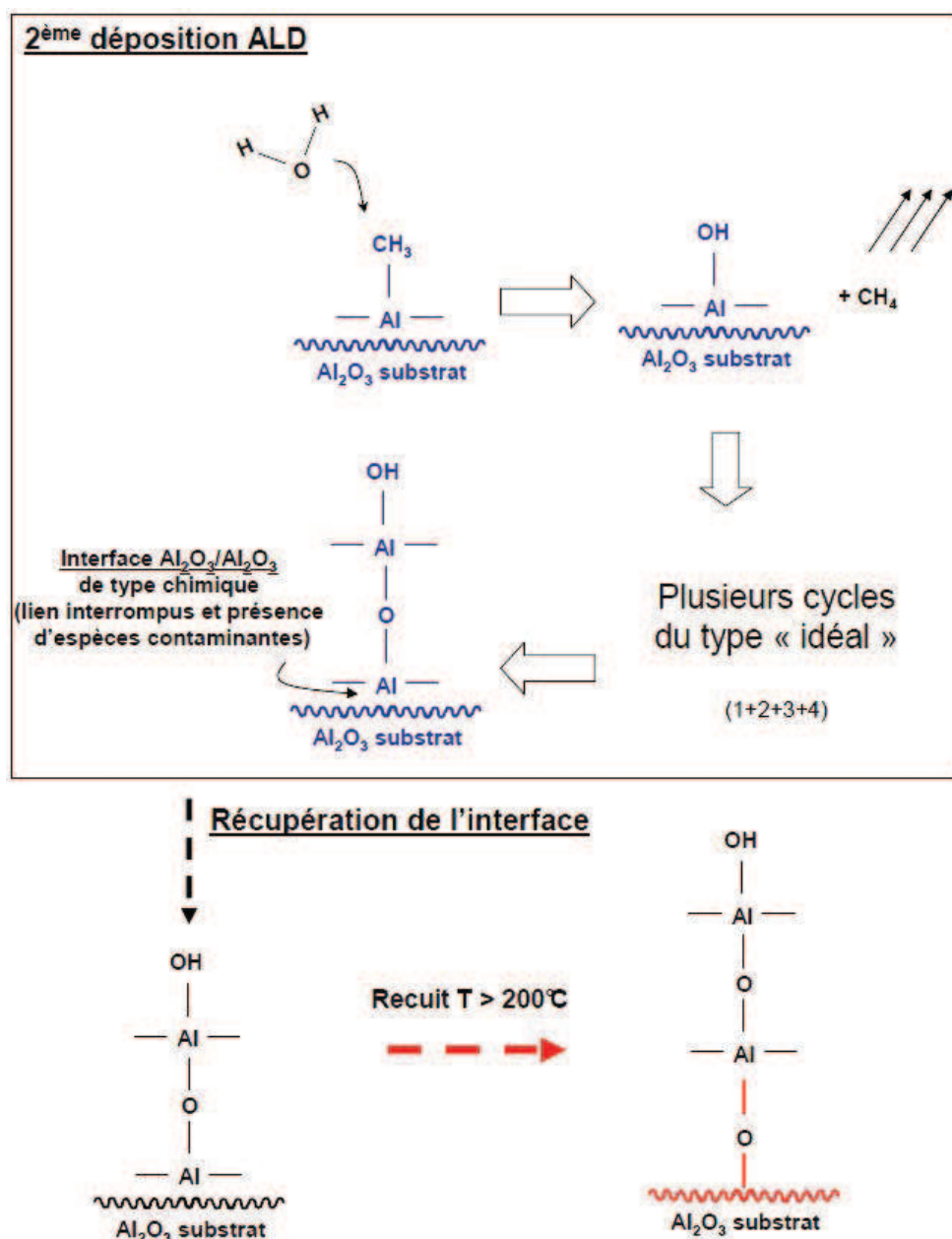


FIGURE 6.1.14: deuxième cycle ALD. La formation d'une interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et sa dissolution suit le recuit aux hautes températures.

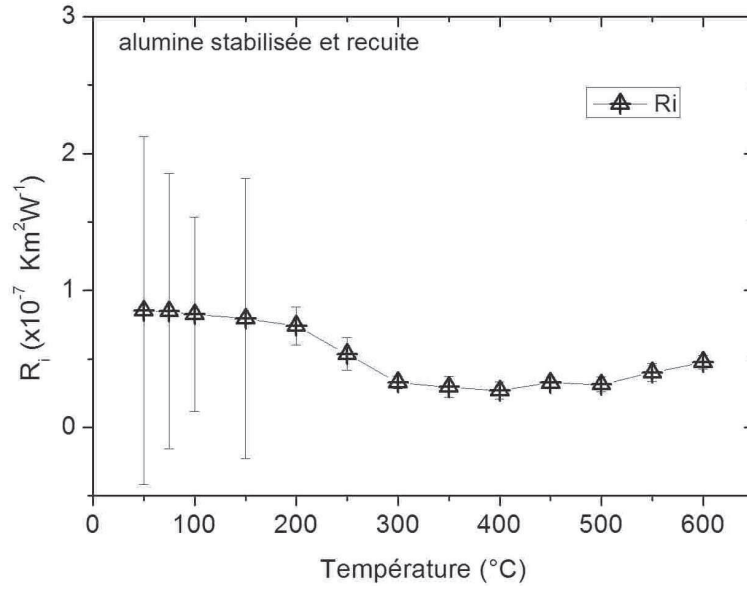


FIGURE 6.1.15: caractérisation thermique de l'alumine amorphe stabilisée par RTP et recuite (couche 300 nm seule recuite à 200°C/2hs). En a) RTH en fonction de l'épaisseur et en b) résistance thermique de contact.

La résistance thermique de contact entre les couches de dépôt varie faiblement sur la plage de températures explorée. La valeur à 50°C est estimée en $8 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ à $\pm 30\%$ et décroît jusqu'à la valeur de $5 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ à $\pm 10\%$ à la température de 600°C. Même si les mesures de phase et d'amplitude montrent une divergence avec le modèle sur la plage de températures comprises entre 200 et 400°C, la valeur estimée est en moyenne proche de celle proposée par Su-Yuan Bai de $2.6 - 2.8 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ pour un échantillon $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, valeur obtenue en utilisant la technique de *Transient Thermo-Reflectance* appliquée à des couches d'alumine d'épaisseur entre 3 et 1 μm recouvertes par 2 μm de métal pulvérisé [Su-Yuan 08]. La valeur de RTH totale estimée pour le dépôt avec une couche à 300 nm d'alumine une fois recuite à 99°C n'est plus supérieure à la valeur estimée à 100°C : $2.27 \times 10^{-7} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ contre $1.97 \times 10^{-7} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$. Il faut rappeler ici que la contrainte thermique imposée à cet échantillon (2 heures de dégazage à 200°C plus 5 heures de mesure PTR) a été importante et un endommagement de la couche métallique ne peut être exclu.

Sur la figure 6.1.16, nous avons comparé les valeurs estimées de conductivité thermique de l'alumine « as grown » et RTP à des valeurs bibliographiques obtenues jusqu'à 200°C. Cette figure montre que, à partir de 200°C, l'estimation obtenue pour l'alumine amorphe déposée par ALD s'écarte de la tendance trouvée dans la bibliographie. Cette écart provient certainement du phénomène de dégazage qui, bien que mieux maîtrisé, reste toujours présent. En fait les mesures obtenues pour l' Al_2O_3 thermiquement stabilisée sont beaucoup plus satisfaisantes que celles obtenues pour l'alumine « as grown », même si l'on observe encore les plus grosses incertitudes entre 200°C et 400°C. Le phénomène

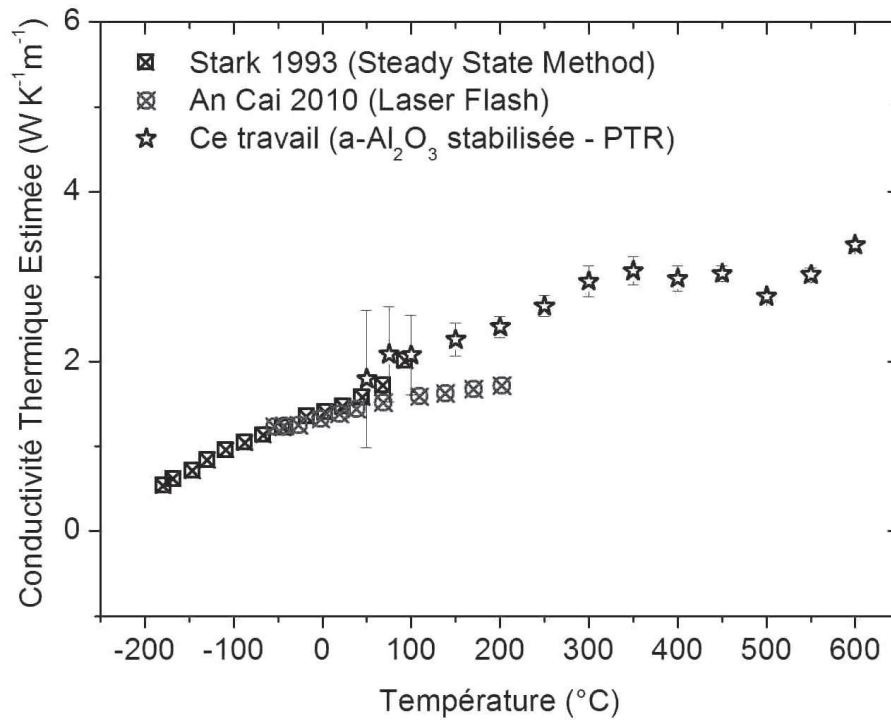


FIGURE 6.1.16: courbe de tendance des conductivités thermiques estimées pour l'alumine « as grown » et pour l'alumine stabilisée en comparaison avec des données bibliographiques [Stark 93, Cai 10].

de dégazage est encore présent, ce qui conduit aux écarts observés entre théorie et expérience sur la phase et l'amplitude. La modélisation de ce phénomène est beaucoup trop complexe et devrait faire l'objet d'un travail de thèse à part entière. Par contre, cet écart entre la mesure et le modèle disparaît quand les températures diminuent ou qu'elles dépassent 500°C. En fait les bulles se « dégonflent » suite à une rupture du film de Pt et ce dernier revient au contact de l'alumine. En conclusion une conductivité thermique initiale de $1.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $\pm 40\%$ peut ainsi être attribuée à l'alumine amorphe à 50°C, conductivité qui augmente linéairement jusqu'à une valeur de $3.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à $\pm 5\%$ à la température de 600°C. Cette évolution quasi linéaire de la conductivité thermique avec la température est bien caractéristique d'un matériau amorphe. Ces valeurs ont été utilisées dans les analyses conduites dans les chapitres suivants.

6.2 Chalcogénures pour mesures de la phase fondu

La mesure des propriétés thermiques du GST à l'état de fondu demande la fabrication d'un type d'échantillon particulier car le GST fond à environ 600°C et à cette température son évaporation serait instantanée. La solution adoptée a été décrite largement

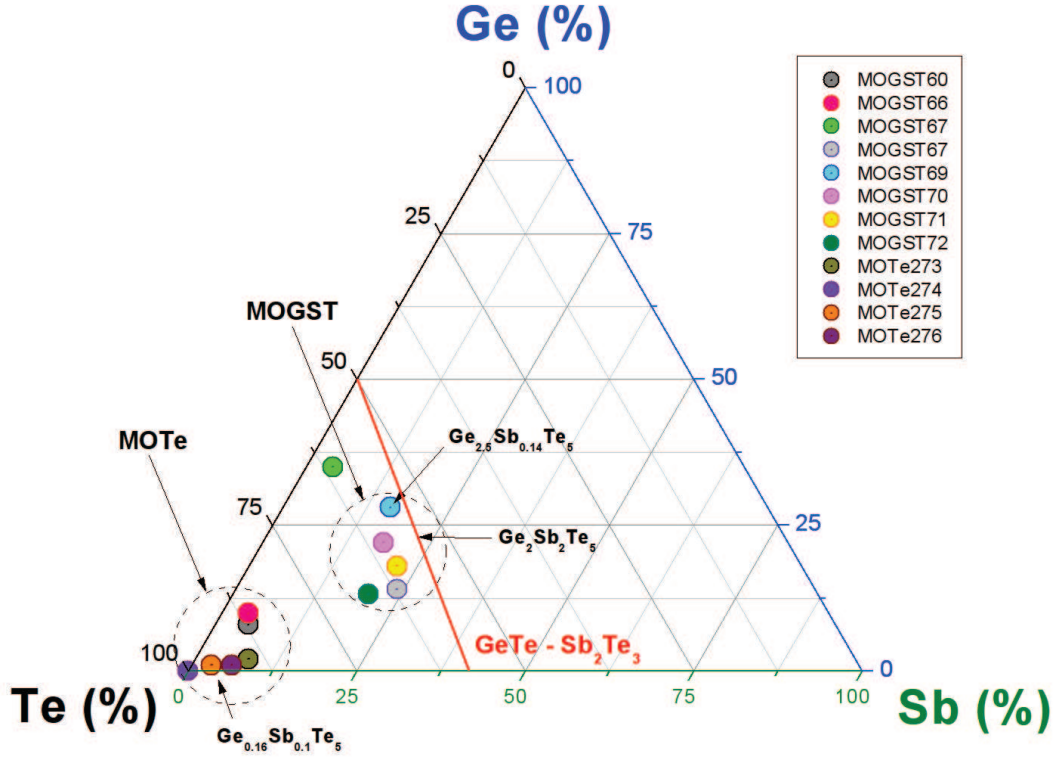


FIGURE 6.2.1: positionnement des échantillons MOGST et MOTe dans un graphique ternaire Ge-Sb-Te.

dans le première chapitre de cette thèse. Deux groupes d'échantillons font l'objet des études thermique et physicochimique contenues dans cette section :

1. MOGST, soit du Ge-Sb-Te déposé par MOCVD
2. MOTe, tellure pur ou tellure très légèrement dopé en Sb ou Ge déposé par MOCVD

L'ensemble de tous les échantillons que nous avons pu réaliser est représenté dans le graphique ternaire Ge-Sb-Te de la figure 6.2.1. La droite rouge indique le positionnement des alliages pseudo-binaire $GeTe - Sb_2Te_3$. Nous rappelons ici que les alliages connus pour être capables de changer rapidement et de façon stable entre l'état cristallin et l'état amorphe, donc ceux qui intéressent principalement l'industrie, se trouvent généralement le long de cette ligne, l'alliage $Ge_2Sb_2Te_5$ est également indiqué. Leurs stoechiométries obtenues par fluorescence X, de l'anglais X-ray fluorescence (XRF), et une vue MEB sont reportés dans les tableaux 6.4 et 6.5. La caractéristique la plus évidente qui différencie les deux groupes est donnée par la forme obtenue en fin de déposition et dépendant de la stoechiométrie : une forme de parallépipédique si l'alliage s'approche de la composition

du GST ; une forme d'hémisphère si l'alliage devient presque du tellure pur.

TABLEAU 6.5: nom, stœchiométrie et image MEB en vue tiltée des échantillons MOTe.

nom	Ge	Sb	Te
MOTe273	0,08	0,02	0,90
MOTe274	0,00	0,00	1.00
MOTe275	0,03	0,01	0,96
MOTe276	0,06	0,01	0,93

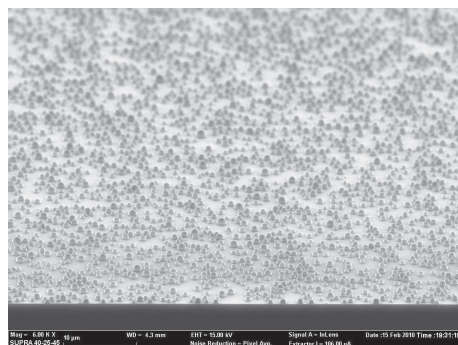
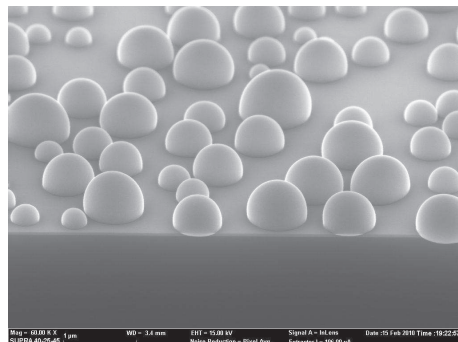
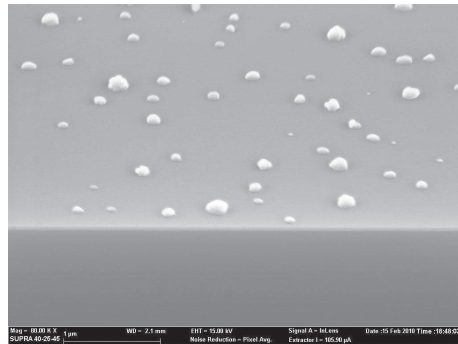
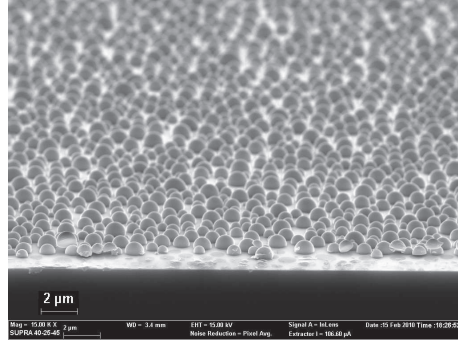
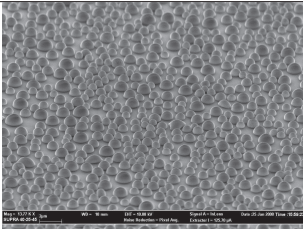
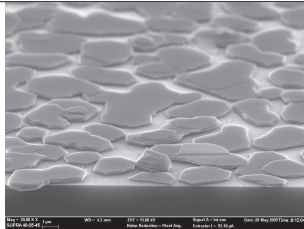
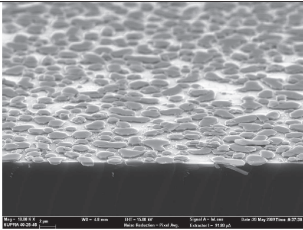
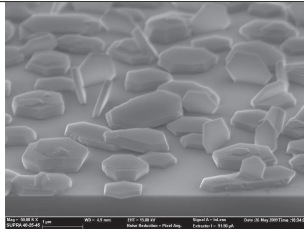
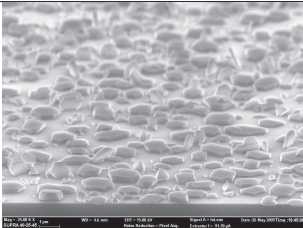
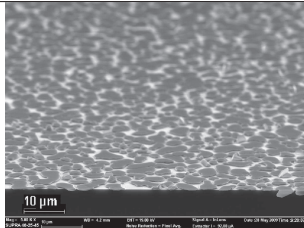


TABLEAU 6.4: nom, stœchiométrie et image MEB en vue tiltée des échantillons MOGST. La stœchiométrie en caractères bleus a été normalisée sur la valeur 5 pour le tellure.

nom	Ge	Sb	Te		nom	Ge	Sb	Te	
MOGST60 --→	0,05 0,27	0,08 0,44	0,88 5,00		MOGST69 --→	0,16 1,40	0,28 2,46	0,56 5,00	
MOGST66 --→	0,04 0,20	0,10 0,57	0,87 5,00		MOGST70 --→	0,18 1,52	0,22 1,85	0,60 5,00	
MOGST67 --→	0,04 0,34	0,35 2,90	0,61 5,00		MOGST72 --→	0,20 1,52	0,13 1,00	0,66 5,00	

6.2.1 Ge-Sb-Te par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

Les échantillons listés dans le tableau 6.4 font l'objet de nos premiers essais. Le substrat est un wafer de silicium, dont les propriétés ont été décrites au chapitre 2. Le wafer est terminé par une couche de silice obtenue par oxydation thermique d'épaisseur 50 nm. Sur la figure 6.2.2 on montre le résultat d'une déposition par EBPVD de 500 nm nominal de $a-SiO_2$ sur un échantillon $Ge_{1.5}Sb_1Te_5$ (MOGST72) afin d'enrober le chalcogénure. Les images obtenues par microscopie électronique nous montrent clairement que la déposition de silice amorphe utilisant cette technique physique donne lieu à une couche « enrobante » qui ne possède pas les caractéristiques d'uniformité (basse conformité de déposition) et d'homogénéité d'épaisseur souhaitées, notamment sur les bords des structures où la silice semble être beaucoup plus mince. En effet cette technique physique est caractérisée par une forte « directionnalité » du processus de déposition (voir chapitre 3).

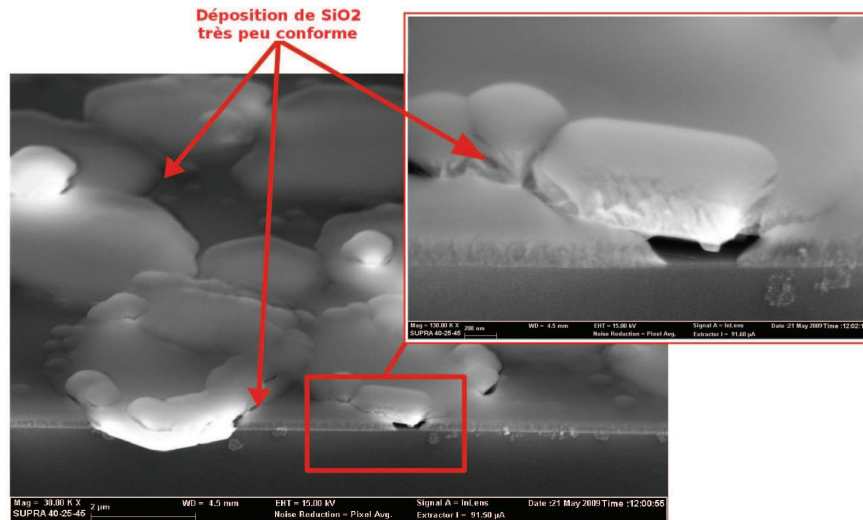


FIGURE 6.2.2: images MEB d'un échantillon de MOGST72 enrobé dans 500 nm de silice amorphe par EBPVD.

Les figures 6.2.3 nous montrent les effets qu'un recuit à la température de 620°C peut produire sur ce type d'échantillons. Nous avons choisi cette température car nous ne connaissons pas la température exacte à laquelle l'alliage $Ge_{1.5}Sb_1Te_5$ est supposé fondre. L'échantillon a été chauffé à 5°C/minute sous flux d'azote jusqu'à la température de 620°C (donc environ deux heures de montée) et maintenu pendant 20 minutes afin d'être sûr que le chalcogénure contenu soit complètement fondu. Cependant bien que la couche de silice n'est pas décollée du substrat, les images MEB montrent que le Ge-Sb-Te s'est échappé complètement via des fractures le long des bords des structures.

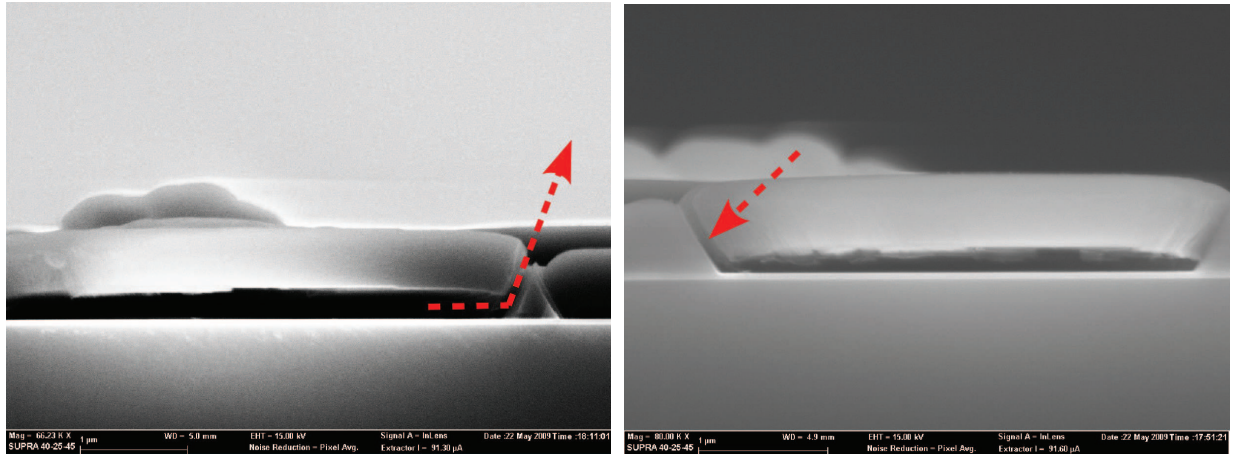


FIGURE 6.2.3: effets du recuit sur un échantillon MOGST/Silice sur substrat chauffé à la température de 600°C pendant 20 minutes sous flux d'azote.

Tous les échantillons de type parallélépipédiques chauffés à plus de 600°C ont donné le même résultat. Dans tous les cas les bords des structures se sont fracturés laissant s'échapper le chalcogénure.

6.2.2 Tellure par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

Les alliages listés dans le tableau 6.5 font partie d'une deuxième série d'échantillons produite principalement pour deux raisons :

1. Une forme plus régulière des structures qui favorise une déposition plus homogène de la couche de protection.
2. Une pourcentage stœchiométrique de Ge et Sb de l'alliage Ge-Sb-Te très faible favorisant une diminution de la température de fusion.

La justification du point 1. est évidente en regardant l'image MEB d'un échantillon MOTe présentée en figure 6.2.4 : une forme hémisphérique, au contraire des formes « plateaux » du MOGST, est recouverte par une couche de protection de façon nettement plus homogène. En fait grâce à la forme très régulière des hémisphères MOTe, même une technique à haute « directionnalité » comme la technique EBPVD peut produire des dépôts surfaciques qui suivent très bien le profil de surface de déposition. L'absence de coudes et de coins aiguës favorisent une déposition homogène des atomes contenus dans la phase vapeur pendant le procédé PVD.

Les mesures XRF réalisées sur ces échantillons nous indiquent que les quantités de Ge et de Sb qu'ils contiennent ne s'élèvent pas à plus de 5% à 10% du total. Les hémisphères peuvent donc être considérées comme étant composées de tellure seul. La température de fusion du tellure est nettement plus faible que celle du GST, 450°C contre 600°C. Dans tous les cas d'après les diagrammes de phases Sb-Te et Ge-Te présentes au chapitre 3, même un alliage Ge-Sb-Te, dont le pourcentage de Sb et Te est celui

du tableau 6.5, fond à une température d'environ 450°C. Donc les échantillons à base MOTe subiront une contrainte thermique largement inférieure à celle qui a été imposée aux échantillons MOGST. Notons aussi que la forme sphérique permet une meilleure reprise des contraintes mécaniques d'origine thermique.

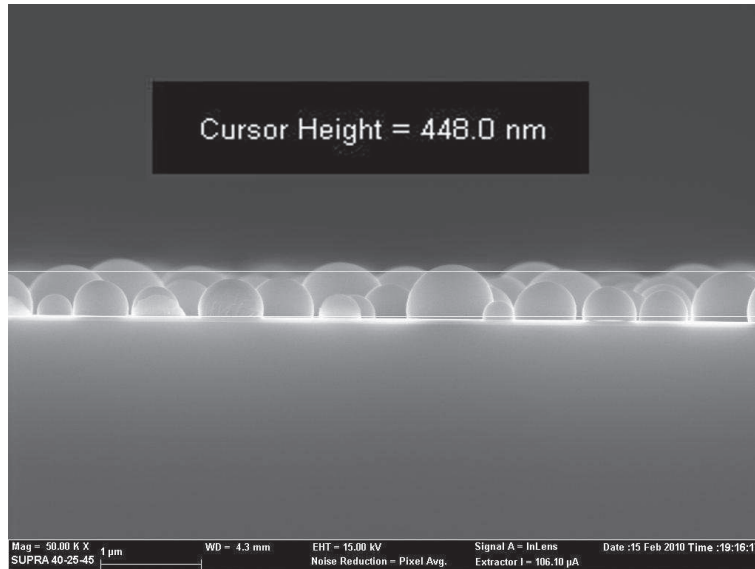


FIGURE 6.2.4: hémisphères tellure par MOCVD. Rayon moyen de 450 nm.

6.2.3 MOTe enrobé dans la silice amorphe

Dans cette section et les suivantes nous décrivons les mesures qui ont été effectuées sur les échantillons de tellure par MOCVD. Parmi les alliages listés dans le tableau 6.5 nous avons sélectionné l'échantillon MOTe275 car c'est un bon compromis entre faible contenu en Sb et Ge et grand nombre d'hémisphères réguliers à la surface de déposition. Afin de pouvoir réaliser des mesures thermiques par la technique de radiométrie photothermique modulée jusqu'à la température de fusion du tellure, une couche de protection de SiO_2 amorphe et une couche d'absorption laser en platine ont été déposées sur le MOTe275. Une image MEB décrivant l'échantillon $Si/SiO_2/Te/SiO_2/Pt$ est présentée en figure 6.2.5. L'uniformité et la régularité de la couche de silice déposée sur les structures hémisphériques sont visibles. D'après l'analyse aux rayons X présentée en figure 6.2.6 aucune interaction n'a eu lieu entre le tellure et le platine pendant le processus de déposition par EBPVD.

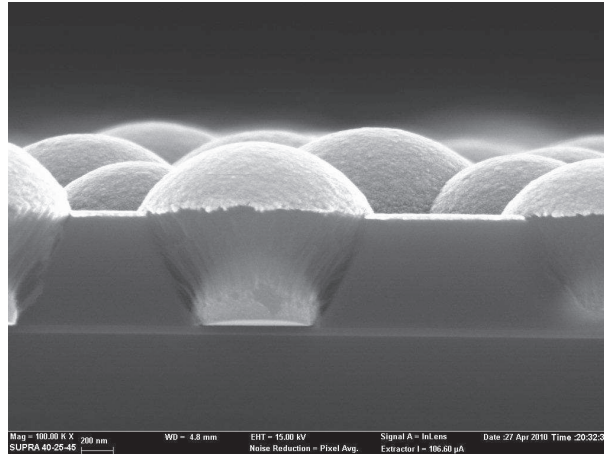


FIGURE 6.2.5: image MEB d'un échantillon MOTe275 ($Si/SiO_2//Te/SiO_2/Pt$)

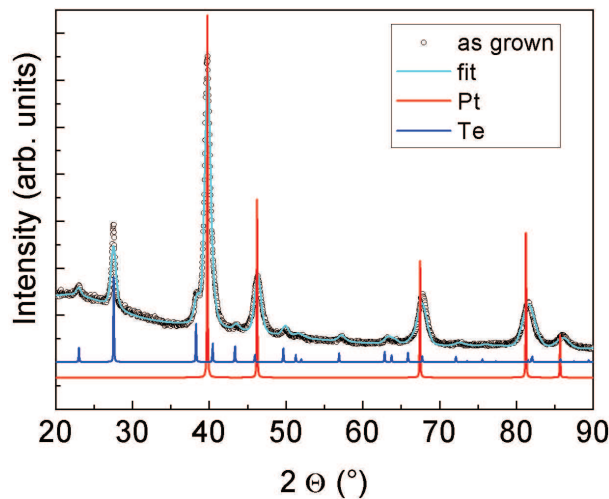


FIGURE 6.2.6: diffractogramme rayon X d'un échantillon MOTe275 juste après la déposition des couche de silice et de platine

Caractérisation de l'état de surface du MOTe/SiO₂ par technique AFM

Une étude de l'état de surface de l'échantillon a été menée afin d'évaluer le degré de rugosité surfacique des échantillons MOTe275. L'importance de ce type d'analyse a été expliquée largement dans le chapitre concernant la modélisation du transfert thermique (voir section 5.2 page 105). Nous avons démontré qu'une forte rugosité surfacique peut profondément influencer la réponse radiométrique en phase et amplitude notamment aux hautes températures. L'image 6.2.7-a) montre l'état des aspérités de surface d'un échantillon MOTe275 obtenu par Atomic Force Microscopy (AFM) au laboratoire MDM. La surface examinée a une dimension de $20\mu m \times 20\mu m$ et la distribution des hauteurs

des aspérités est montrée en figure 6.2.7-b). L'analyse AFM nous confirme que la hauteur de profil moyen est d'environ 400 nm. Les autres paramètres identifiés⁵ qui concernent la rugosité sont listés dans le tableau 6.6. La rugosité RMS s'élève ainsi à $R_q \approx 101 \text{ nm}$ pour une longueur d'onde moyenne du profil $\lambda_a \approx 1,6 \mu\text{m}$. Le facteur de *stepness* calculé à partir des valeurs de rugosité moyenne R_a et de largeur moyenne à la ligne centrale donnent une valeur typique de profil triangulaire : $R_a/R_{sm} \approx 0,25$.

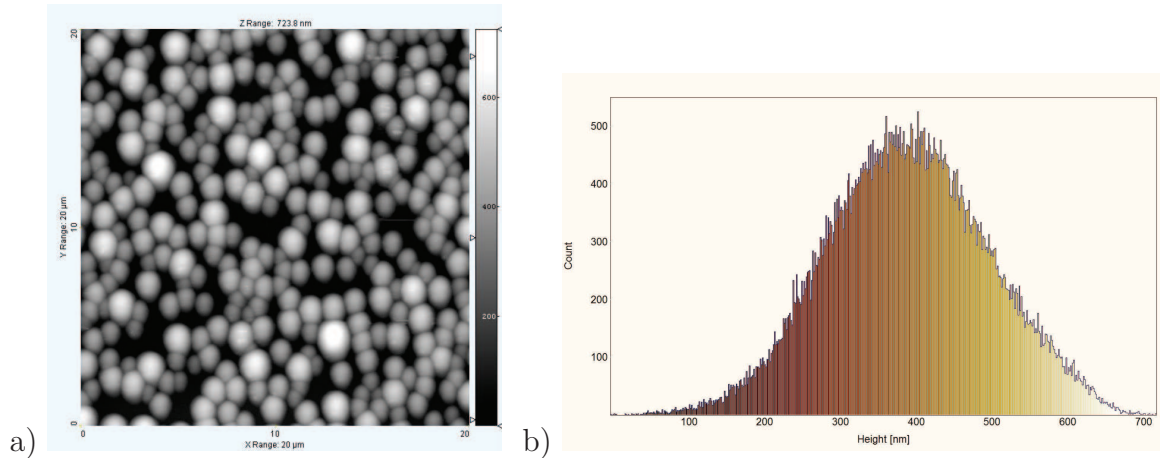


FIGURE 6.2.7: scansion AFM de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ de la surface d'un échantillon de MoTe275 en a) et histogramme des hauteurs de bulles détectées b).

Étude statistique des hémisphères surfaciques

L'identification des structures de surface montrée en figure 6.2.8-a) a été obtenue en fixant une hauteur de seuil à 200 nm et une hauteur de discrétisation fixée à 190 nm. Donc, d'après ces deux seuils d'identification, deux structures collées l'une à l'autre et ayant une hauteur comprise entre 190 nm et 200 nm, seront identifiées comme étant une seule particule avec un diamètre égal à la somme de leur deux diamètres de départ. Les résultats statistiques sont donnés dans le tableau 6.7. Le nombre d'objets identifiés automatiquement est de 325 avec un taux de recouvrement par les bulles qui s'élève à 62,4% de la surface. Le graphe de 6.2.8-b) montre une dispersion des diamètres identifiés autour d'une valeur moyenne de $1 \mu\text{m}$. Il faut rappeler que nous avons analysé la surface de l'échantillon complet, donc des hémisphères tellure recouvertes par 500 nm de SiO_2 . Cependant grâce à l'uniformité du procédé de dépôt l'écart entre le diamètre moyen mesuré par MEB (figure 6.2.4) et le diamètre moyen obtenu par AFM pour la structure complète est négligeable : 936 nm contre 913 nm.

5. La norme ISO définissant ces paramètres est décrite à l'annexe A

TABLEAU 6.6: paramètres de rugosité identifiés par mesure AFM sur une surface MOTe275

Paramètres d'amplitude	Description et définition	Unité de mesure [nm]
Rugosité moyenne	Ra	84,3
Rugosité RMS	Rq	100,9
Amplitude maximale	Rt	453,6
Profondeur minimale des vallées	Rv	253,7
Hauteur maximale des pics	Rz	199,9
Largeur moyenne à la ligne centrale	Rsm	334,4
Profondeur moyenne des vallées	Rvm	187,2
Hauteur moyenne des pics	Rpm	147,2
Hauteur maximale moyenne du profil	Rti	314,0
Hauteur maximale du profil	Rz	736,4
Paramètres spatiales	Description et définition	Unité de mesure [µm]
Longueur d'onde moyenne du profil	λ_a	1,61
Longueur d'onde RMS du profil	λ_q	1622,37
Paramètres hybrides	Description et définition	non dimensionné
Pente absolue moyenne	Δ_a	0,3299
Pente RMS	Δ_q	$390,7 \times 10^{-6}$

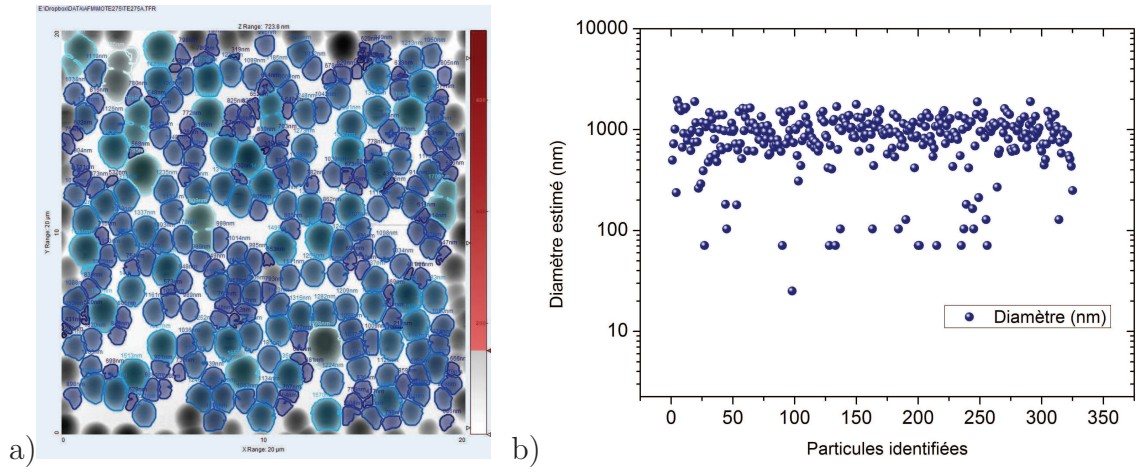


FIGURE 6.2.8: analyse statistique des particules à la surface pour une échantillon $Si/SiO_2/Te/SiO_2/Pt$ en a) et un diamètre moyen estimé en b)

TABLEAU 6.7: valeurs identifiées grâce à l'analyse de particules de surface.

	Diamètre [nm]	Surface [nm ²]	Hauteur moyenne [nm]	Volume moyen [nm ³]
Minimum	25,158957	4,97E+02	0	1,78E+06
Maximum	1938,056274	2,95E+06	491,493591	1,38E+09
Moyen	912,478271	7,74E+05	335,043182	2,87E+08
Std. Dev.	395,900391	5,81E+05	58,38665	2,54E+08

En utilisant les valeurs identifiées pour le diamètre moyen et sachant que nous avons identifié 325 structures sur une surface de $400 \mu m^2$, nous pouvons donner une estimation de l'épaisseur équivalente du tellure lorsque son volume est étalé sur la surface totale sous forme de couche mince :

$$e_{Te} = \frac{65 \mu m^3}{400 \mu m^2} = 0,1614 \mu m \approx 160 nm \quad (6.2.1)$$

Valable pour un rayon moyen de $913/2 = 456,5 nm$ issu du tableau 6.7 et en attribuant cette valeur à chacune des 325 structures identifiées.

Corrélation entre l'état de surface et la réponse radiométrique

Nous pouvons donner une estimation de l'influence de cette rugosité surfacique sur la mesure de phase et amplitude en utilisant les outils développés en section 5.2. En figure 6.2.9-a) on montre une analyse spectrale d'un profil des hauteurs Z de l'image AFM de la figure 6.2.7 (évalué à partir d'une trace horizontale allant de X=0 à X=20μm

placée sur l'image AFM à hauteur $Y=10\mu\text{m}$). Nous pouvons ainsi calculer à partir du profil de figure 6.2.9 l'exposant fractal ζ , coefficient qui décrit une image fractal de la surface [Mandelbrot 03, Simonsen 98, Simonsen 01, Fossum 04]. D'après les travaux de *Mandelbrot* on peut relier la Densité Spectrale de Puissance (DSP) du contenu fréquentiel des aspérités de surface à l'exposant fractale de Hurst ζ (voir annexe A). En fait la DSP d'un profil fractal peut être exprimée via la relation $DSP \approx 1/k^\beta$, fréquence spatiale du profil et β un nombre, $\beta \in \mathbb{R}$. L'exposant fractal ζ est enfin calculé via la relation A.2.1 : $\beta = -(2\zeta + 1)$. Sur la figure 6.2.9-b) le logarithme de la DSP est tracé en fonction du logarithme de la fréquence spatiale, on obtient pour la pente la valeur $\beta = -2,545$. Ainsi, la valeur calculée pour l'exposant fractal est $\zeta = 0,77$. Cette valeur est typique d'un profil fractal auto-similaire et persistant [Flandrin 89].

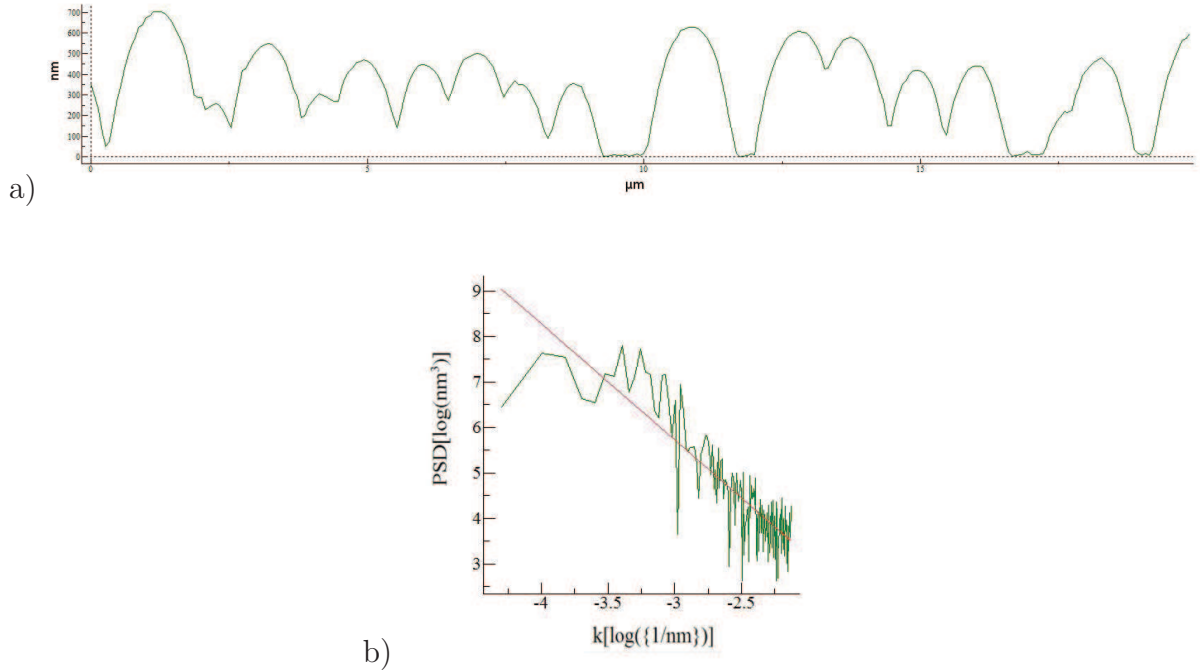


FIGURE 6.2.9: coefficient fractal calculé à partir de la pente de la PSD d'un profil de la surface AFM, pente=-2,545 qui donne un coefficient $\zeta \approx 0,77$

Nous utilisons cette valeur de l'exposant fractal plus les valeurs d'amplitude de rugosité RMS et de périodicité spatiale obtenues par AFM afin d'évaluer l'influence sur l'amplitude et la phase théorique produite par un échantillon à surface rugueuse. Sur les figures 6.2.10 nous montrons les résultats des simulations d'amplitude et de phase des configurations suivantes :

1. Si d'épaisseur $600\mu\text{m}$ avec une surface rugueuse caractérisée par les paramètres de rugosité (RMS=100 nm, $L_{max} = 1,6\mu\text{m}$ et $\zeta = 0,77$).

2. *Si* rugueux avec une résistance thermique égale à e_{SiO_2}/k_{SiO_2} en surface.
3. *Si/SiO₂* , soit un substrat *Si* plan et un dépôt de 660 nm de *SiO₂*.
4. *Si* plan avec une résistance thermique égale à e_{SiO_2}/k_{SiO_2} en surface.

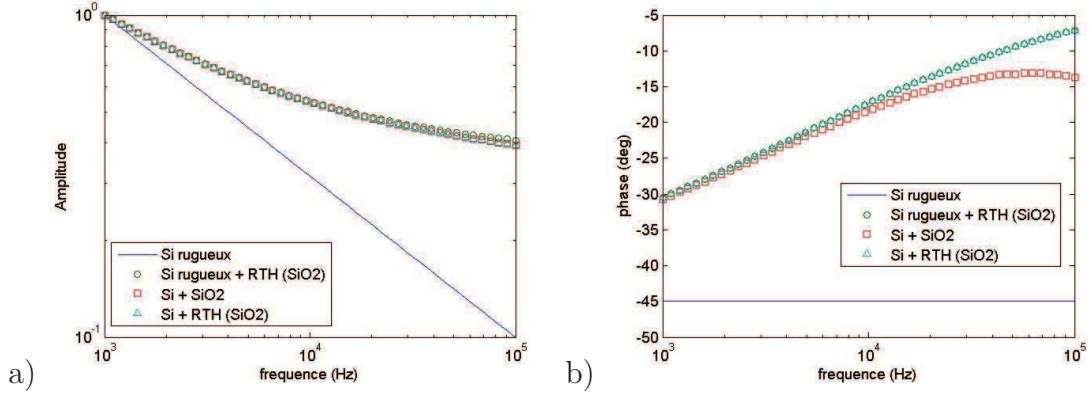


FIGURE 6.2.10: sur a) et b) la courbe (-) représente la simulation de l'amplitude et de la phase de la configuration 1, la courbe (o) la configuration 2 et les courbes (□) et (Δ) respectivement les configurations 3 et 4 à rugosité nulle.

Pour ces simulations, l'épaisseur de *SiO₂* est uniforme et égale à 660 nm (e_{Te} équivalente calculée précédemment plus 500 nm de *SiO₂*). En fait, sachant que les paramètres thermiques du *SiO₂* et du Te à température ambiante sont très similaires, nous supposons ici une épaisseur totale de dépôt égale à la somme de l'épaisseur de *SiO₂* et de l'épaisseur du tellure. La simulation montre que pour ces valeurs de rugosité les courbes du cas rugueux et du cas plan sont presque superposées sur toute la plage de fréquences balayées. La figure 6.2.10 montre que pour $[10^3 - 10^4] \text{ Hz}$ le *SiO₂* se comporte comme une résistance thermique (la longueur de diffusion estimée même à la fréquence plus élevée est supérieure à l'épaisseur du dépôt totale, $\mu(10 \text{ kHz}) = \sqrt{\alpha/\pi \cdot f} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ m}$). Une simulation de la pénétration thermique sur toute la plage de fréquences balayées est montrée sur la figure 6.2.11-a).

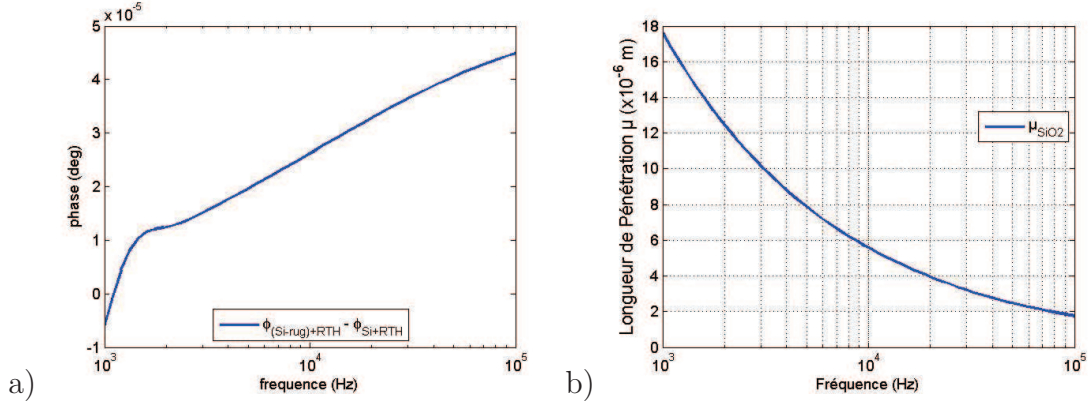


FIGURE 6.2.11: écarts entre les phases obtenues sur des échantillons avec et sans rugosité, a). En b) la longueur de pénétration thermique μ dans une couche de SiO_2 est tracée en fonction de fréquence d'excitation.

On constate que dans cette simulation la rugosité ne joue pas de rôle significatif. Donc nous pouvons utiliser les données d'une expérience de radiométrie photothermique modulée dont la fréquence est balayée entre $10^3 Hz$ et $10^4 Hz$ afin d'estimer l'épaisseur de la couche équivalente de tellure à partir de la réponse thermique mesurée expérimentalement. Pour ce faire, nous considérons le dépôt comme étant une résistance thermique en surface du silicium. Dans ce cas nous pouvons écrire pour un échantillon $Si/SiO_2(50 nm)/Te/SiO_2(500 nm)$ maintenu à la température de $100^\circ C$ la relation suivante :

$$RTH = \left(\frac{e_{SiO_2}}{k_{SiO_2}} \right)_{EBPVD} + \frac{e_{Te}}{k_{Te}} + \left(\frac{e_{SiO_2}}{k_{SiO_2}} \right)_{Thermique} + R_i$$

Si l'on néglige R_i , soit la résistance thermique de toutes les interfaces, nous avons :

$$e_{Te} \approx \left[RTH - \frac{e_{SiO_2}^{eb} + e_{SiO_2}^{therm}}{k_{SiO_2}} \right] \cdot k_{Te}$$

L'épaisseur de la couche de silice déposée par EBPVD est fixée à $500 nm$ sa valeur de conductivité thermique à $1,45 WK^{-1}m^{-1}$ [Schick 11], et celle du tellure à $2 WK^{-1}m^{-1}$ [Cooper 71]. Une liste exhaustive des paramètres est donnée dans le tableau 6.8. Les résultats du calcul de minimisation sur l'amplitude ou sur la phase sont présentées en figure 6.2.12. La résistance thermique est estimée à $RTH = 5,45 \times 10^{-7} Km^2W^{-1}$, ce qui nous permet de calculer grâce à la relation décrite auparavant la valeur d'épaisseur équivalente $e_{Te} \approx 332 nm$. Cette valeur est environ le double de ce que nous avons trouvé via l'analyse AFM, ce qui confirme l'influence de la résistance thermique d'interface. Une valeur d'environ $1 \times 10^{-7} Km^2W^{-1}$ avait été mesurée pour la résistance thermique à l'interface de l'alliage GST cristallisé en phase hexagonale

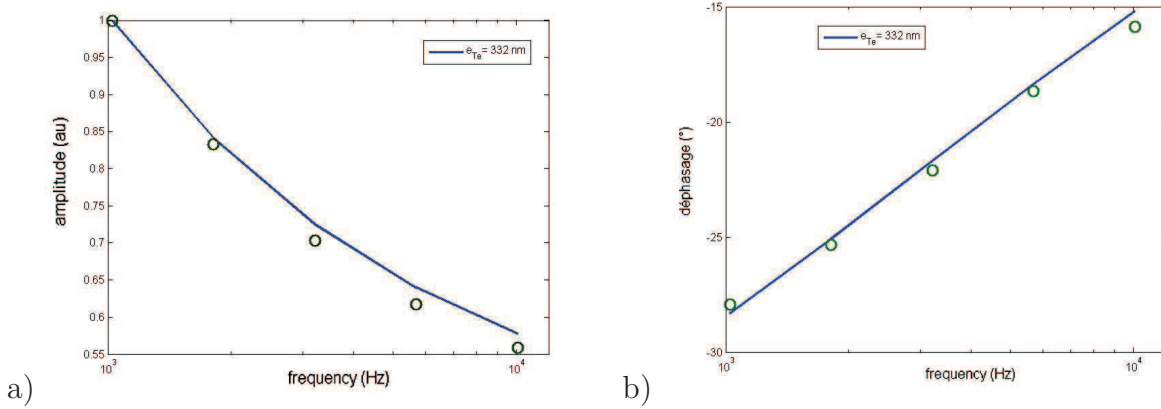


FIGURE 6.2.12: estimation de l'épaisseur équivalent tellure sur l'amplitude en a) et sur la phase b)

compacte et du SiO_2 amorphe dans un travail précédent mené par l'équipe thermocinétique [Battaglia 10b]. Si par exemple on suppose la même valeur R_i pour l'interface Te/SiO_2 nous pouvons calculer une épaisseur équivalente à cette résistance de $R_i \times k_{Te} = 1 \times 10^{-7} K m^2 W^{-1} \times 2 W K^{-1} m^{-1} \approx 200 \times 10^{-9} m$ qui nous permet de combler l'écart entre l'estimation thermique et l'estimation AFM. Cette approche thermique est fortement dépendante de la statistique aléatoire existante pour la distribution à la surface du substrat des hémisphères tellure et de la distribution de leurs hauteurs. La quantité de tellure peut également changer d'échantillon à échantillon, donc l'épaisseur couche plane équivalente peut changer d'échantillon à échantillon aussi. En plus, l'estimation de l'épaisseur équivalente via la mesure photothermique est biaisée par l'influence de la résistance thermique. Cette quantité est inconnue, ainsi que son évolution en fonction de la température de recuit. Pour cette raison nous ne présentons dans la suite que la valeur de RTH du dépôt.

6.2.4 Caractérisation thermique du MOTe/SiO₂

TABLEAU 6.8: paramètres physiques utilisés pour l'analyse des données expérimentales.

	e [$\times 10^{-9}m$]	ρC_p [$J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$]	k [$W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$]	α [$\times 10^{-6} deg^{-1}$]	T_f [°C]
<i>Si</i>	6×10^5	$1,65 \times 10^6$	143	2,7	1420
<i>SiO₂</i>	500	$1,5 \times 10^6$	1,45	0,6	1710
<i>Te</i> $\perp c$	160	$1,25 \times 10^6$	2	30 [†]	452
$\parallel c$	-	-	-	-2,5	-

† : le coefficient α du tellure dépende de sa direction par rapport à l'axe de symétrie cristallin principale c [Cooper 71].

L'estimation de la résistance thermique de l'ensemble du dépôt est visualisée en figure 6.2.13. Cette estimation a été menée sur la plage de température entre 100°C et 500°C afin d'imposer une faible contrainte thermique à l'échantillon. La montée en température a été fixée à 10°C/min sous atmosphère contrôlée d'argon ultra-pur. Afin de réduire l'influence de la rugosité surfacique nous avons utilisé seulement les valeurs entre 10³ Hz et 10⁴ Hz pour la détermination de l'amplitude et de la phase expérimentale. Sur cette plage de fréquence le système *Si*//*SiO₂*/*Te*/*SiO₂*/*Pt* est en fait considéré comme une résistance thermique à la surface d'un milieu semi-infini (le substrat en silicium).

Bien que le tellure pur est supposé fondre à 450°C nous n'avons pas mis en évidence un changement important de la résistance thermique à cette température, mais plutôt à la température de 300°C. Une valeur de $5,45 \cdot 10^{-7} K m^2 W^{-1}$ à $\pm 50\%$ a été estimée pour la résistance thermique totale du dépôt à 100°C. Cette valeur change très légèrement entre les températures 100°C et 300°C où elle vaut $5,43 \times 10^{-7} K m^2 W^{-1}$ toujours à $\pm 50\%$. La structure est donc stable sur cette plage de température. Une fois dépassée la température de 300°C les mesures de phase et d'amplitude deviennent inexploitable via nos modèles thermiques (les courbes sont présentées en annexe B). On attribue ce comportement de la phase expérimentale à la rupture de la couche de protection en silice et à la fuite progressive du tellure vers l'extérieur, par exemple à travers des dislocations surfaciques. Des mesures par microscopie électronique à balayage et par diffraction X conduites sur des échantillons recuits à des températures intermédiaires nous ont permis de confirmer cette hypothèse. Les images MEB sont présentées en figure 6.2.15 et les diffractogrammes concernant le mêmes échantillons en figure 6.2.14. Les images MEB comme les spectres XRD nous indiquent que les échantillons restent intègres entre la température ambiante et la température de 300°C, mais qu'une augmentation de la taille de grain du tellure se produit. Ce qui justifie la réduction de la résistance thermique totale que nous avons supposé initialement. Les analyses morphologiques et chimiques nous montrent aussi que le tellure a rapidement migré vers la surface de l'échantillon où il s'est lié définitivement avec le platine notamment à travers la diminution progressive des signaux XRD correspondants aux éléments tellure et platine

purs et à l'augmentation progressive de nouveaux pics. De nouvelles phases Pt-Te sont nécessaires afin d'expliquer ces nouveaux pics. A cause de cet endommagement du SiO_2 toute hypothèse sur l'évolution thermique du dépôt entre 300°C et 500°C est impossible à formuler.

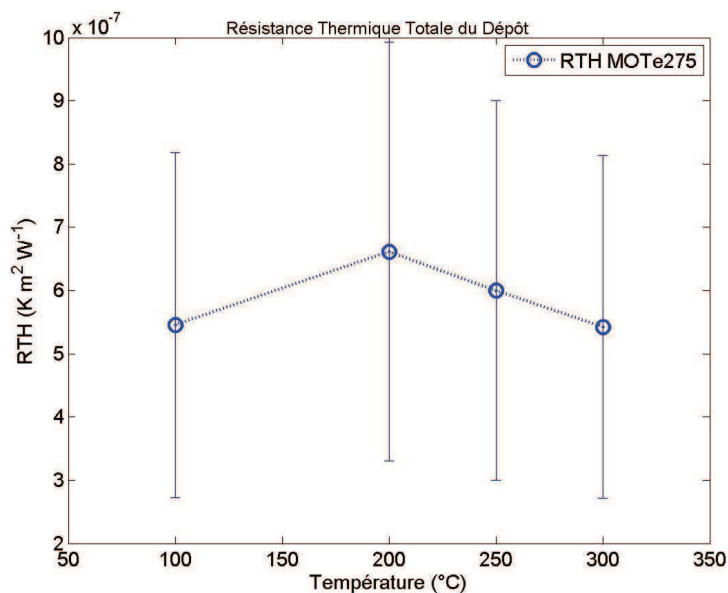


FIGURE 6.2.13: évolution de la résistance thermique totale du MOTe275 obtenue par PTR.

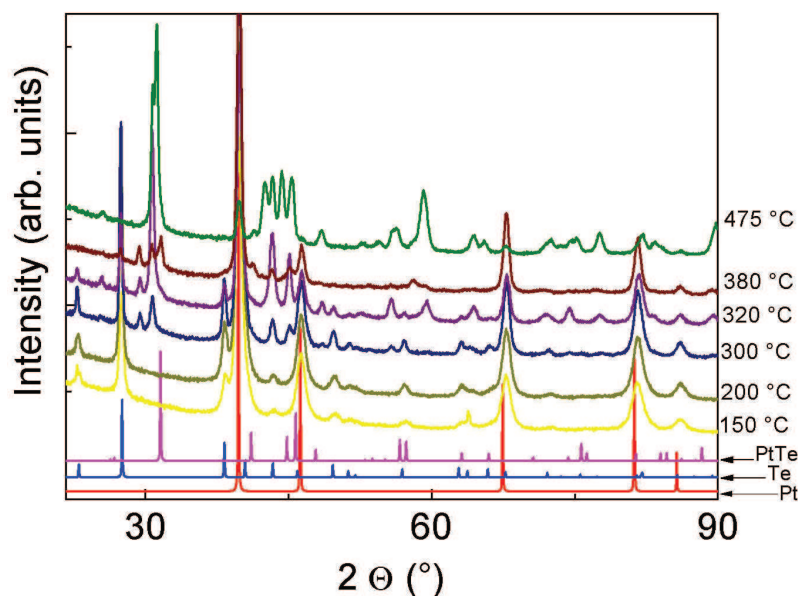


FIGURE 6.2.14: XRD d'un échantillon MOTe275 recuit à différentes températures.

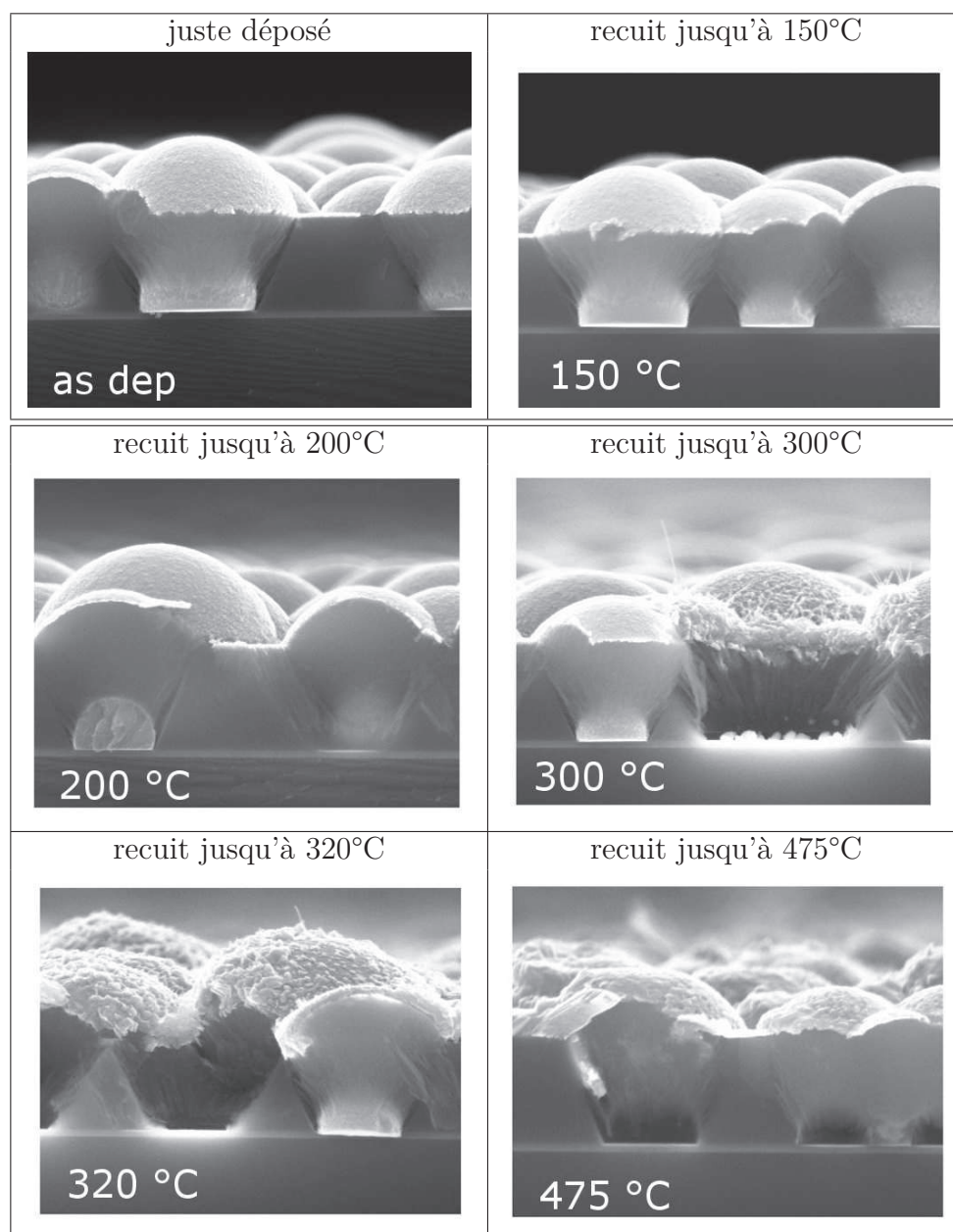


FIGURE 6.2.15: images MEB d'un échantillon MoTe₂₇₅ recuit à différentes températures.

6.2.5 MOTE enrobé dans l'alumine amorphe

Afin d'améliorer la résistance aux contraintes thermiques de la matrice de protection pour les hémisphères de tellure, des dépôts d' Al_2O_3 amorphe ont été réalisés. La figure 6.2.16 montre les résultats de ces dépôts d'alumine par ALD à la température

de 100°C (voir section 3.5.2 page 51). Les épaisseurs de déposition sont de 150 nm et 300 nm sur les hémisphères tellure provenant de la série MOCVD #275 et de 400 nm sur les hémisphères MOCVD #296. On rappelle ici que la déposition MOCVD #296 est une déposition identique à de la #275 réalisée avec les mêmes paramètres de déposition. Ces images nous permettent d'apprécier pleinement la qualité et la conformité d'une déposition par technique ALD. Le recouvrement des hémisphères est parfait toutes épaisseurs d'alumine confondues, l'épaisseur est constante sur le substrat. La couche suit parfaitement le profil du tellure même dans les vallées les plus étroites.

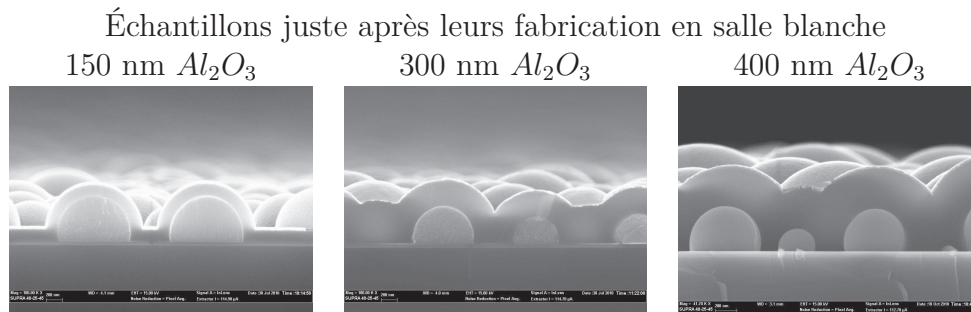


FIGURE 6.2.16: échantillons MOTE296/alumine par ALD juste après leurs fabrication. L'alumine a été déposée par ALD à 100°C en trois épaisseurs.

Des recuits à la température de 450°C pendant 20 minutes sous flux d'azote ont été menés avec le four du laboratoire MDM afin de vérifier si les couches d'alumine résistent à la contrainte thermique. La vitesse de montée en température a été fixée à 5°C par minute. Les analyses MEB et XRD ont montré que les échantillons les plus épais ont bien résisté aux recuits au contraire de celui avec 150 nm d'alumine. Les images MEB obtenues pour des épaisseurs d'alumine de 300 nm et de 400 nm recuite à 450°C sont présentées sur la figure 6.2.17 et les résultats des analyses XRD sur la figure 6.2.18. Cette fois les hémisphères sont toujours en place et la couche d'alumine ne semble pas affectée. Par contre le transducteur métallique déposé sur la couche d'alumine de 300 nm montre un évident changement de sa morphologie. Ce changement ne peut pas être d'origine chimique car il est absent dans le cas de la même couche de platine déposé sur la couche de 400 nm d'alumine.

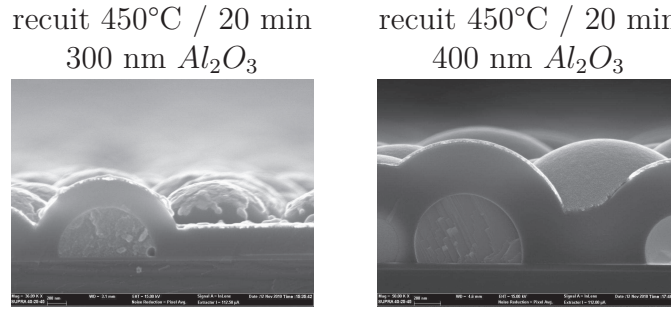


FIGURE 6.2.17: images MEB des échantillons MOTe296 ($Si/SiO_2/Te/Al_2O_3/Pt$) recuits à 450°C pendant 20 minutes.

Le diffractogramme du MOTe recouvert par 300 nm d'alumine montre un pic à environ 18° qui peut être expliqué en supposant une formation surfacique de la phase chimique $PtTe_2$ des deux éléments. Ce pic n'est pas présent sur le diffractogramme du MOTe recouvert par 400 nm d'alumine. Ce diffractogramme présente notamment des pics qui sont facilement attribuables aux tellure et platine seuls.

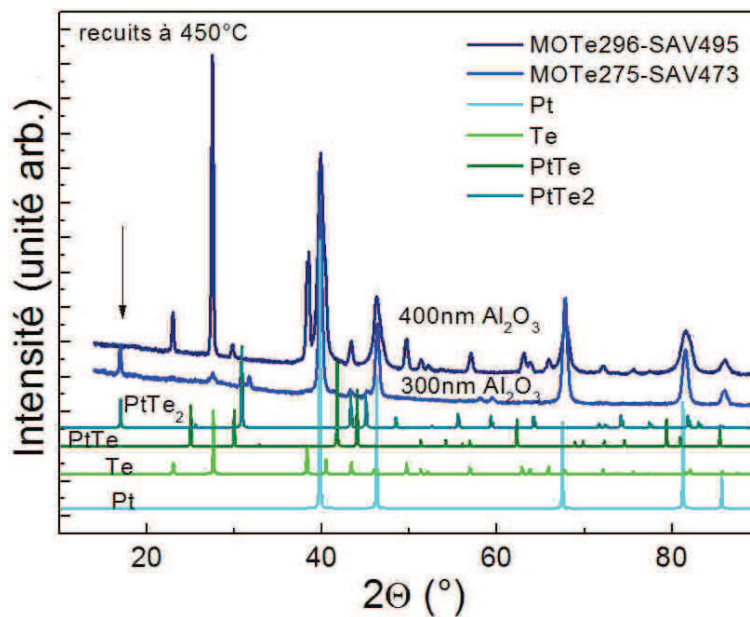


FIGURE 6.2.18: diffractogrammes aux rayons X des échantillons recouvertes par 300 nm et 400 nm d'alumine recuit à 450°C pendant 20 minutes

Ces analyses physicochimique nous ont conduits à choisir l'échantillon avec la couche d'alumine la plus épaisse pour les mesures en radiométrie photothermique qui sont présentées dans la section qui suit.

Caractérisation de l'état de surface du MOTe/Al₂O₃ par technique AFM et calcul de l'épaisseur équivalent

TABLEAU 6.9: paramètres de rugosité identifiés par mesure AFM sur une surface MOTe₂₇₅

Paramètres	Unité de mesure [nm]
Ra	85,5
Rq	106,2
Rt	720,5
λ_a	1.66×10^3

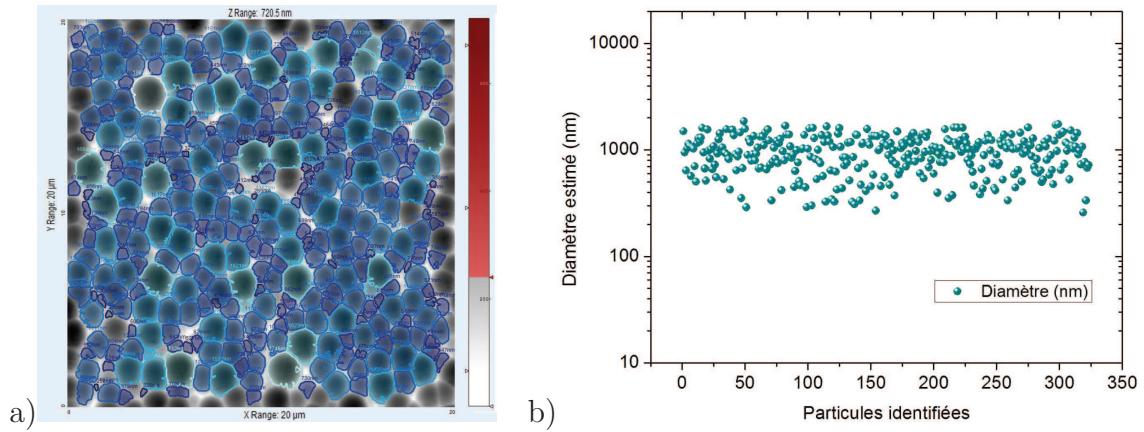


FIGURE 6.2.19: analyse statistique des particules à la surface pour une échantillon Si/SiO₂/Te/Al₂O₃/Pt en a) et diamètre moyen estimé en b).

Une analyse de l'état surfacique d'un échantillon MOTe enrobé dans une couche d'alumine amorphe de 400 nm a été menée au laboratoire MDM et les principaux paramètres statistiques de rugosité sont listés dans le tableau 6.9. Sur la figure 6.2.19 nous montrons les résultats d'une analyse des particules surfaciques, menée afin d'identifier le nombre de structures présentes sur une surface de 400 µm². Nous avons identifié 323 structures qui donnent un recouvrement surfacique de 66%. Un diamètre moyen de 956 nm a été identifié, ce qui nous permet de calculer une épaisseur équivalente de tellure de :

$$e_{Te} = \frac{74 \mu m^3}{400 \mu m^2} = 0,185 \mu m = 185 nm$$

6.2.6 Caractérisation thermique du MOTe/Al₂O₃

TABLEAU 6.10: paramètres physiques utilisés pour l'analyse des données expérimentales [Okada 84, Sunami 70, Schick 11].

		e [$\times 10^{-9}m$]	ρC_p [$J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$]	k [$W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$]	α [$\times 10^{-6} deg^{-1}$]	T_f [°C]
<i>Si</i>		6×10^5	$1,65 \times 10^6$	143	2,7	1420
<i>SiO₂</i>		50	$1,5 \times 10^6$	1,45	0,6	1710
<i>Te</i>	$\perp c$	185	$1,25 \times 10^6$	2	30	452
	$\parallel c$	-	-	-	-2,5	-
<i>Al₂O₃</i>		400	3×10^6	1,8	6,03	1420

Le système *Si/SiO₂/MOTe296/Al₂O₃(SAV495)/Pt* est composé par un ensemble d'hémisphères de tellure déposés par MOCVD sur un substrat de silicium de type-n oxydé thermiquement en surface (50 nm). Ces structures sont par la suite recouvertes par une couche de 400 nm d'alumine amorphe déposée par ALD à la température de 100°C. Le transducteur métallique a été déposé par EBPVD. Le tableau 6.10 résume les paramètres des couches composant les échantillons MOTe296. L'estimation de la résistance thermique de l'ensemble du dépôt *SiO₂/Te/Al₂O₃/Pt* est visualisée en figure 6.2.20. Cette estimation a été menée sur la plage de température entre 50°C et 460°C, avec une montée de 10°C/minute sous atmosphère contrôlée d'argon ultra-pur. Seuls les points de mesure jusqu'à 300°C sont visualisés⁶. Les fréquences ont été balayées entre 1 kHz et 28 kHz. A partir de 350 nm, la mesure thermique est inexploitable via nos modèle thermiques développés au chapitre 5. La résistance thermique du dépôt, initialement évaluée à $2,12 K m^2 W^{-1}$ à $\pm 50\%$ croît rapidement entre 50°C et 200°C puis commence à décroître. Nous supposons que le dégazage de l'alumine amorphe décrit auparavant est la cause de ce comportement entre 200°C et 350°C. En fait, les échantillons MOTe296/SAV495 ont été fabriqués en même temps que les couches d'alumine qui avaient été préparées spécifiquement pour leur caractérisation thermique (décrite précédemment). Comme nous l'avons vu pour la caractérisation thermique de l'alumine, le fait d'avoir un transducteur métallique déposé par EBPVD plutôt que par pulvérisation pourrait aussi avoir influencé cette mesure thermique.

L'analyse MEB de ces échantillons mesurés à 460°C, figure 6.2.21 page 165, montre clairement que bien que la couche d'alumine ait résisté au recuit à haute température, le dépôt dans sa totalité a fini par se détacher en plusieurs endroits du substrat. Nous supposons que ce décollement de l'alumine du wafer de substrat est engendré par l'effet conjoint de la dilatation thermique du tellure⁷ pendant la montée en température et du dégazage interne de la couche d'alumine, cette fois-ci à l'interface inférieure *Te/SiO₂*. Il

6. Les fits sur la phase et sur l'amplitude à toutes les températures se trouve à l'annexe B.

7. Le coefficient d'expansion thermique du tellure solide est positive.

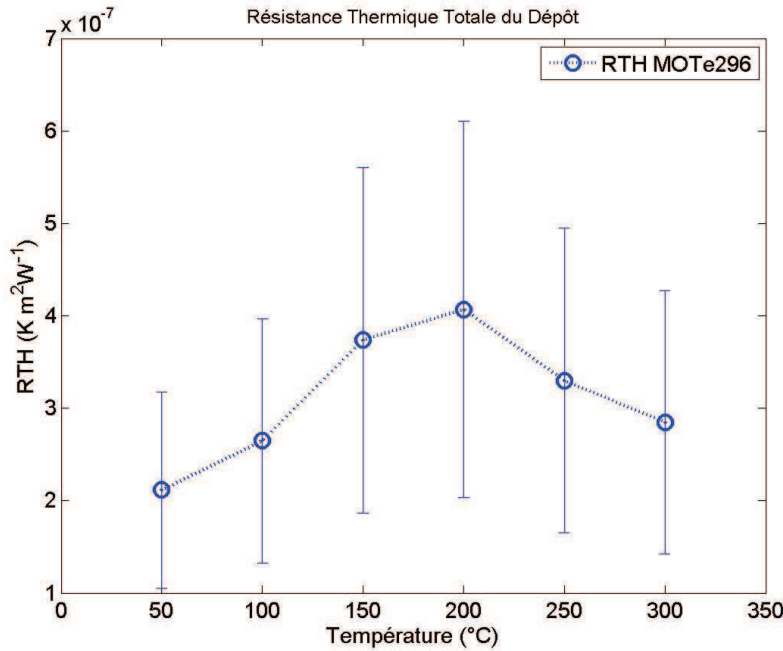


FIGURE 6.2.20: évolution de la résistance thermique totale d'un échantillon MOT296/SAV495 ($Si/SiO_2//Te/Al_2O_3/Pt$) obtenue par PTR sous atmosphère contrôlée

faut ici remarquer que les essais menés avec le four du laboratoire MDM n'avaient pas montré cet effet de décollement (figure 6.2.17). Dans le four du MDM les échantillons sont posés au milieu d'un tube en quartz long d'environ 1.5 m. Le tube en quartz est entouré par le système de chauffage ayant une symétrie cylindrique, la chaleur est très homogène dans la zone où se situe l'échantillon. Le flux d'azote nécessaire à contrôler l'atmosphère pendant le recuit rentre d'un côté du tube pour en sortir de l'autre, le gaz peut ainsi s'échauffer avant de rejoindre la zone des échantillons. Finalement les échantillons ont été « glissés » à l'intérieur du tube lorsque le four était déjà stabilisé à haute température réduisant ainsi la contrainte thermique au sein des échantillons. Au contraire, les résistances chauffantes du creuset porte échantillon du banc PTR se trouvent à la base de l'échantillon. Donc, même si l'échantillon a une épaisseur qui dans sa totalité s'élève à environ un micron, le gradient thermique existant entre la face avant et la face arrière et les contraintes mécaniques qui s'en suivent peuvent être à la base du ce décollement intervenu seulement pendant la mesure PTR et non pendant au MDM. Pour ce qui concerne la tenue de la couche d'alumine aux contraintes mécaniques dues au stress thermique, l'analyse aux rayons X présentée en figure 6.2.22 nous confirme que l'état chimique avant et après mesure reste inchangé. Aucune phase tellure-platine n'est détectée.

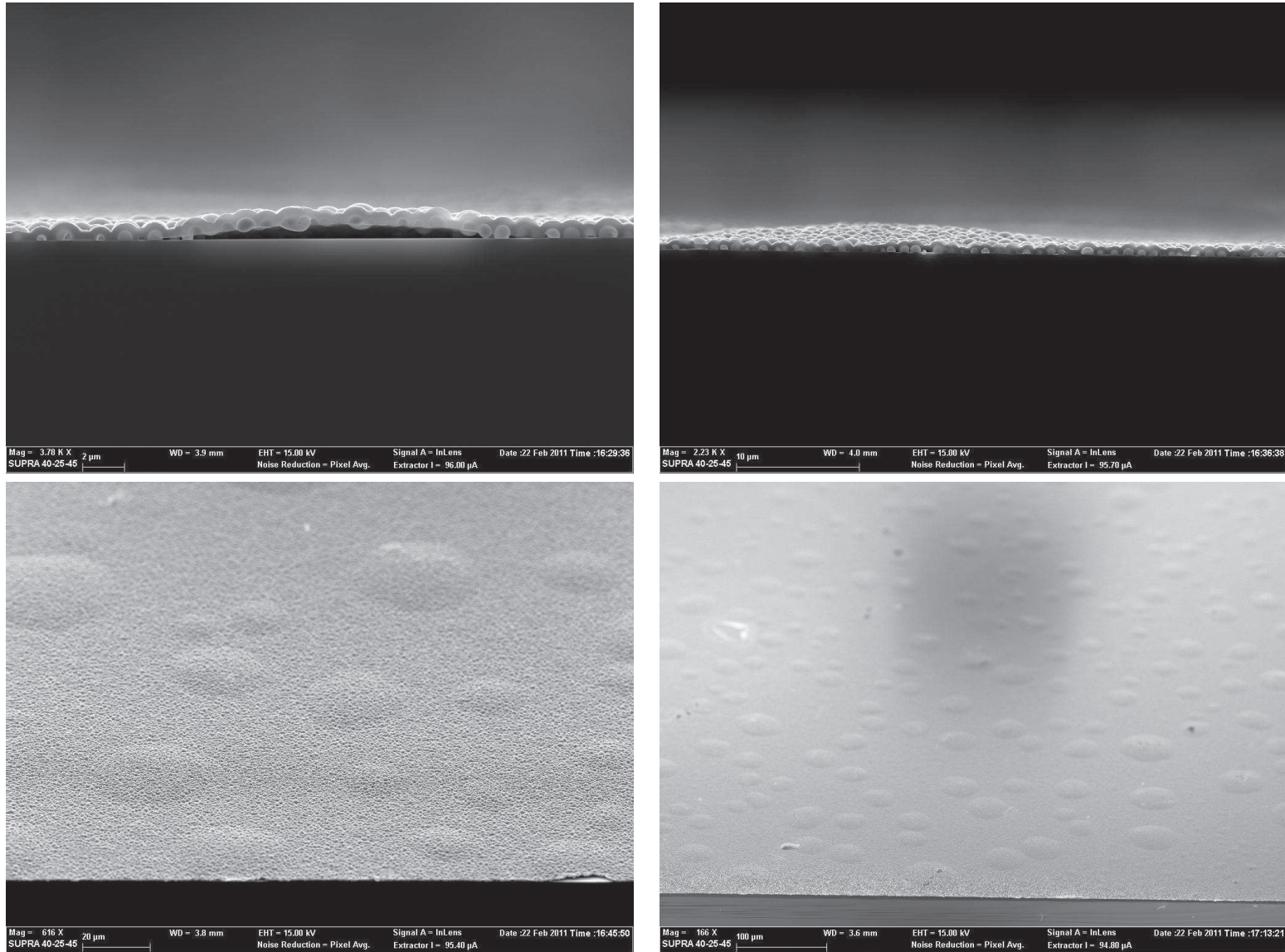


FIGURE 6.2.21: images MEB du MOTe296/SAV495 après la mesure en PTR conduite jusqu'à 460°C sous flux d'argon

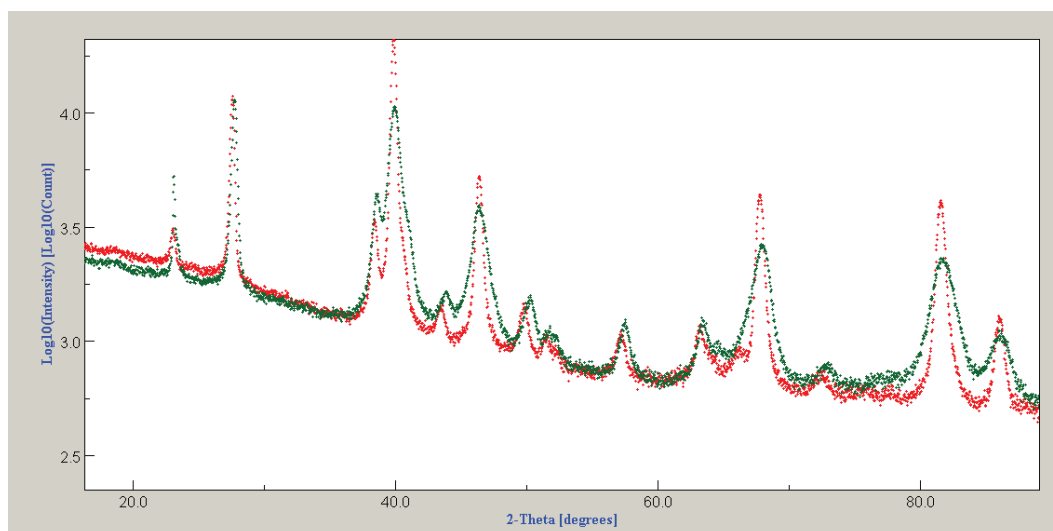


FIGURE 6.2.22: diffractogramme aux rayons X pour un échantillon substrat/ $Te/Al_2O_3/Pt$. En vert juste déposé et en rouge après la mesure PTR conduite jusqu'à 460°C

Bilan

Les résultats des mesures thermiques et les caractérisations physicochimiques ont montré qu'afin de pouvoir caractériser thermiquement des structures à hémisphères il faut au préalable optimiser la couche de protection. Les essais thermiques menés au laboratoire MDM ont montré que les échantillons peuvent garder leur intégrité aussi à 450°C. Il faudra réaliser de nouvelles mesures PTR afin de comprendre pourquoi les échantillons chauffés au TREFLE n'ont pas résisté aux contraintes thermiques. Par exemple en étudiant l'influence des paramètres de recuit thermique (vitesse de la rampe et recuit à une température donnée) et l'influence des paramètres environnementaux (température et débit d'introduction du gaz à l'intérieur de la platine chauffante).

De la même façon que ce qui a été fait pour la caractérisation thermique de l'alumine seule, une optimisation de la stabilité mécanique est envisageable. Par exemple en effectuant un recuit rapide à 400°C sous azote pendant 1 minute de l'ensemble hémisphères/alumine avant la déposition du platine par pulvérisation. Ces fabrications doivent être compatibles avec la nature du dépôt d'hémisphère de tellure enrobée : la température maximale de recuit devra être optimisée afin d'assurer le maintien du tellure à l'intérieur de la matrice de protection.

Une autre possibilité pourrait être celle de déposer des couches très minces entre le tellure et le substrat afin d'améliorer l'adhésion avec le substrat. Un matériau souvent utilisé à cette fin est le titane, généralement déposé sous forme d'une couche de 1 - 5 nm d'épaisseur par exemple. Ce métal est utilisé dans certaines configurations de cellule PCM. Malheureusement il possède aussi une grande affinité chimique avec le tellure.

Les travaux de *Vincent Schick* ont déjà montré qu'un simple recuit à haute température d'une interface Te/Ti favorise la formation d'une couche de $TiTe$ ou $TiTe_2$ entre les deux matériaux. Une autre possibilité pourrait être celle de concevoir une structure multicouche capable d'absorber les contraintes thermiques dues à la dilatation thermique du tellure. Par contre, même si elle est intéressante d'un point de vue mécanique, cette approche augmente notablement la complexité de la modélisation des échantillons.

Conclusion générale

« Le concret c'est de l'abstrait
rendu familier par l'usage. »"

(Paul Langevin)

Conclusion et perspectives

La forte variation des propriétés électriques, thermiques et optiques des chalcogénures, comme par exemple l'alliage ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, en fonction de leur structure (phases amorphe et cristallines) en a fait l'un des matériaux le plus largement étudié pendant les dernières années par l'industrie et par les laboratoires de recherche. L'industrie est poussée principalement par la conception d'une nouvelle technologie de mémorisation capable de lui garantir la même croissance économique et technologique vécue pendant les derniers 20 ans grâce à la désormais « mourante » technologie flash. La recherche, est par contre fascinée par la compréhension du phénomène de transition de phase structurale ultra-rapide montrée par les alliages à base d'éléments chalcogènes. Phénomène dont une explication définitive n'a pas encore trouvé l'accord unanime de toute la communauté scientifique. Or, cette transition est engendrée par la chaleur, et le retour à la phase amorphe depuis la phase cristalline se fait seulement en passant, très rapidement, par la phase fondue du matériau. Cependant, aucune caractérisation thermique de ce type d'alliage n'a été menée au-delà de sa température de fusion et à l'échelle micrométrique.

Ces travaux de thèse portent ainsi sur la caractérisation thermique à la micro-échelle d'un alliage à base de tellure lorsque ce matériau se trouve à l'état de solide fondu à haute température. A cette fin, une cellule innovante d'emprisonnement du matériau fondu a été conçue et mise en place.

Une brève description de l'état de l'art constituant le domaine microélectronique de la technologie de mémorisation des données informatiques a été donnée au premier chapitre. La technologie de mémorisation par changement de phase structurale est ainsi décrite et l'importance de caractériser thermiquement les éléments qui constituent la cellule de mémoire sur toute la plage de températures de fonctionnement du dispositif, et donc pour toutes les possibles phases structurales du matériau, est ainsi donnée.

Le deuxième chapitre présente un résumé des travaux portant sur la technique de Radiométrie Photo-Thermique (RPT) menés par les membres de l'équipe thermocinétique au cours de ces 4 – 5 dernières années. Travaux auxquelles j'ai également participé et

qui constituent le point de départ expérimental des travaux décrits dans cette thèse. Ces travaux ont fait en particulier l'objet d'une autre thèse parallèle réalisée au laboratoire TREFLE et soutenue en 2011.

La possibilité d'utiliser ces techniques pour la caractérisation thermique des matériaux fondus à haute température et à l'échelle du nano-micro-litre est ici discutée.

La caractérisation thermique *in-situ* d'un matériau fondu impose que l'on empêche l'évaporation du matériau pendant la mesure à l'aide d'une cellule de protection. Ces matériaux de protection, afin d'être d'intérêt industriel, doivent être choisis parmi ceux qui sont couramment utilisés pour réaliser une mémoire microélectronique. Une discussion concernant le choix des matériaux adoptés et un état de l'art des propriétés physiques les concernant, plus une description des techniques pour le déposer en couche mince a été menée au chapitre 3 de cette thèse.

Afin de pouvoir emprisonner des alliages chalcogénure dans une matrice de protection il nous a fallu les déposer sous forme de microstructures. Le laboratoire MDM, du CNR à Milan, a développé une méthode pour déposer des parallélépipèdes et des hémisphères d'alliage tellure par technique d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques, mais la stoechiométrie des alliages obtenus a été très variée autour de celle recherchée. De plus, la structure mécaniquement plus performante, celle à forme d'hémisphère, a plutôt une stoechiométrie proche de tellure pur. Une partie importante de ce chapitre est consacrée ainsi à l'identification des paramètres physiques de ces alliages à base de tellure.

Le dispositif de mesure par radiométrie photo-thermique modulée s'est avéré adapté aux applications visées et une description de son principe de fonctionnement est donnée au chapitre 4. Dans le cadre d'un financement CIFRE entre le laboratoire TREFLE et le laboratoire de métrologie Française LNE, un banc prototype pour la caractérisation des couches minces à haute température a été réalisé au laboratoire LNE sur la base du montage expérimental du banc PTR du laboratoire TREFLE et une discussion portant sur ses caractéristiques se trouve en conclusion du chapitre 4.

Au chapitre 5, nous proposons une modélisation très générale du processus de diffusion de la chaleur dans l'expérience de radiométrie photothermique en nous basant sur l'équation de diffusion linéaire. Cette modélisation est très largement utilisée depuis plusieurs années ainsi que les outils mathématiques de résolution basés sur les transformées intégrales (Laplace, Fourier, Hankel,...). L'originalité de notre travail repose principalement sur la prise en compte particulière du terme source de chaleur conduisant à une formulation plus simple et plus élégante du modèle sous la forme d'un réseau d'impédances thermiques et par la prise en compte de l'état de surface (rugosité) sur la réponse RPT.

Nous avons utilisé un modèle considérant la surface rugueuse comme une couche plane équivalente dont les propriétés physiques sont considérées comme étant « effectives ».

Cette expression repose sur le formalisme des transformations conformes dans l'espace complexe, qui permet de résoudre des problèmes harmoniques bidimensionnelle avec tous types de géométrie de frontière. L'adaptation de cette méthode au formalisme de quadripôles thermiques nous a conduits à l'introduction d'une impédance thermique de rugosité.

Ce dernier point nous a permis de quantifier l'effet de la rugosité sur nos mesures de phase. En particulier, cela nous'a conduit à mieux quantifier l'influence de la forme sphérique des « bulles » qui sont obtenues lors de la réalisation des échantillons pour l'analyse du matériau en phase fondue.

La présentation de modèles “dégénérés” à partir du modèle complet adapté à notre configuration expérimentale constitue une partie importante du chapitre 5. Une étude de sensibilité sur les paramètres identifiés par les différents modèles, du complet jusqu'au plus simple, a été également donnée.

Les mesures thermiques des éléments constituant les cellules d'emprisonnement du liquide et de la cellule même sont présentées et discutées au chapitre 6. Parmi toutes les cellules testées, celles contenant du tellure presque pur enrobé par de l'alumine amorphe déposée par technique ALD a particulièrement retenu notre attention.

La caractérisation thermique de l'alumine amorphe a dans un premier temps été réalisée seule en vue d'effectuer celle de l'ensemble.

L'alumine amorphe, toutes techniques de déposition confondues, n'avait jusqu'à présent été étudiée que sur des gammes de températures très restreintes (jusqu'à 200°C). À notre connaissance aucune publication scientifique ne porte sur la caractérisation thermique à haute température de l'alumine amorphe déposée par technique ALD à très basse température. Cependant le monde de l'industrie des semi-conducteurs souhaite s'orienter vers ce type de matériaux. Il a été donc impératif d'identifier l'impact d'un dépôt à basse température sur une gamme de température étendue afin d'évaluer la fiabilité et la résistance aux hautes températures du composant ainsi créé.

Nos résultats montrent une tendance générale compatible avec celles trouvées dans la littérature jusqu'à 200°C. Cependant, sur une gamme de température plus étendue, des instabilités chimiques et mécaniques se sont manifestées, introduisant un biais important à l'identification des propriétés thermiques aux hautes températures.

L'identification de ces instabilités, la détermination des températures auxquelles on les voit apparaître et l'établissement d'hypothèses plus pertinentes pour ce type de matériau constituent des résultats non seulement innovants mais profitables aux industriels. La caractérisation thermique a permis de détecter les limites d'utilisation du matériau comme couche isolante pour les mémoires PCRAM, et de mettre en exergue la nécessité d'un travail d'ingénierie plus avancé concernant la technique du dépôt à basse température, ce qui à terme sera une des conclusions générales de notre étude. La prise en compte de ces problématiques dans nos travaux nous a conduit à des résultats probants à haute température.

Nous avons discuté précédemment d'une cellule innovante d'emprisonnement du liquide basée sur du tellure et l'alumine amorphe. Une approche de type fractale de l'état de surface de nos échantillons à cellules liquide, basé sur l'analyse de la morphologie de surface à l'aide de mesures AFM, nous a permis de lier leur état de surface à nos modèles thermiques avec rugosité de surface développés au chapitre 5. Or, les instabilités mécaniques et chimiques de la couche en alumine sont à l'origine de la rupture de la matrice de protection, donc de la fuite de tellure. De ce fait elle empêchent la caractérisation du chalcogène à haute température pendant sa fusion.

Nous avons donc apporté plusieurs contributions originales dans de cette thèse :

- La conception d'un dispositif expérimental d'étude de matériaux à l'état fondu à l'échelle du nanolitre basé sur une matrice d'emprisonnement. Nous avons pour cela utilisé des procédés de dépôts récents comme les techniques chimique MOCVD et ALD.
- La caractérisation thermique de l'alumine amorphe déposée par technique ALD à très basse température.

Nos travaux ont également permis la détection d'une défaillance aux hautes températures à l'origine de la dégradation des structures conçues. Sachant que nous sommes partis de zéro, cette thèse a décrit un enchainement de problématiques et une évolution de solutions conséquentes qui nous a mené de plus en plus proche de l'échantillon adéquate à la mesure d'un fondu à l'échelle nanométrique. Des nombreuses perspectives sont donc envisageables. Une amélioration mécanique de la cellule est primordiale et un travail d'ingénierie plus avancé concernant les matériaux et les techniques de déposition constituant la matrice d'emprisonnement des travaux d'amélioration sont actuellement en cours aux laboratoires TREFLE et MDM.

Annexes

« Et pourtant, elle tourne ! »"

(Galilée)

Annexe A

Définition de la rugosité et généralités sur sa caractérisation

La nature et le degré de rugosité d'une surface déterminent ses caractéristiques morphologiques. Elles expriment le caractère onduleux (ondulations à grande échelle) et l'irrégularité (ondulations à petite échelle) d'une surface. Leurs définitions et mesures s'avèrent être très importantes dans plusieurs domaines scientifiques. De nombreuses normes internationales ont été définies sur ce sujet : ISO1302-1978, ISO468-82, ISO4287/1-84 et ISO4288-85, ANSI B46.1-85 (USA), JIS B0601-82 et JIS B0031-82 (Japon).

La morphologie d'une surface réelle est liée qualitativement à la forme et à la répartition des grains de surface à travers leurs taille latérale, hauteur et densité. Il est nécessaire d'avoir une information verticale de l'occurrence de la hauteur de ces grains, ainsi que de l'espacement moyen entre eux. Cette occurrence est bien décrite par un phénomène aléatoire et donc sont calculé fait historiquement appel aux techniques du calcul statistique [Gadelmawla 02]. En fait une utilisation de fonctions de distribution afin de caractériser la rugosité permet de mieux décrire la texture de ces surfaces, du fait que même lorsqu'une distribution des hauteurs d'aspérités n'est pas gaussienne, la distribution des pics de surface l'est [Legrain 06].

Dans la suite de cette annexe, après une définition générale de la rugosité, on donnera une description des principaux outils statistiques couramment utilisés pour sa quantification. Néanmoins l'utilisation de ces techniques statistiques a donné l'idée à plusieurs auteurs qu'une surface rugueuse peut être bien modélisée à travers une géométrie fractale des aspérités. La deuxième partie de l'annexe sera consacrée à l'introduction à ce type d'approche, basée sur l'analyse du spectre de puissance de la distribution fréquentielle des aspérités de surface pour étudier la corrélation des surfaces et en particulier la détermination de sa dimension fractale.

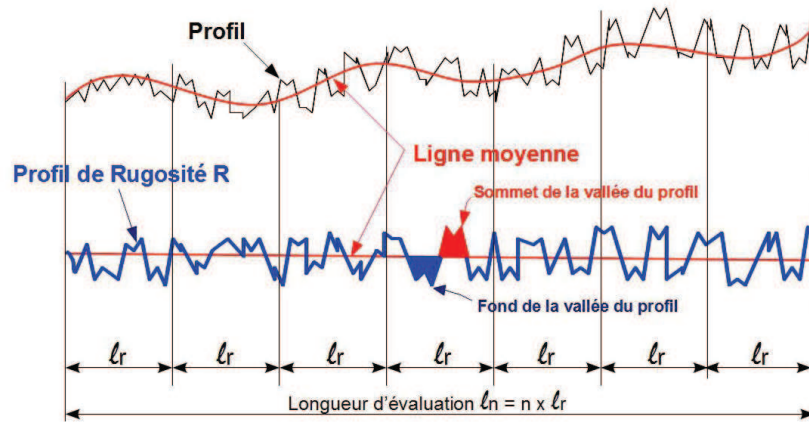


FIGURE A.1: schématisation de échantillonnage d'un profil pour la mesure de rugosité

A.1 Approche statistique

La rugosité peut se caractériser par l'apparition d'aspérités sous forme de pics et de vallées (creux) de sorte que sur une coupe perpendiculaire à la surface traitée (profil) les pics et les creux se répartissent respectivement au dessus ou au dessous d'une ligne centrale appelée ligne moyenne, voir figure A.1. Le degré de rugosité d'une surface est corrélé à l'extension de la longueur d'évaluation (la largeur du profil mesuré). Par rapport au « niveau zéro » de l'instrument de mesure, le profil réel de la surface peut présenter une ondulation plus ou moins périodique.

Les paramètres de rugosité de surface sont normalement catégorisés à travers trois grands groupes :

- Paramètres d'amplitude verticale
- Paramètres d'espacement horizontale
- Paramètres hybrides

En littérature, les propriétés de rugosité sont souvent exprimées à travers les seuls paramètres d'amplitude, étant donné que pour un bon nombre d'applications d'ingénierie, seul l'écart par rapport à une ligne moyenne de profil est prise en considération. La liste de tous les paramètres étant très vaste et hors sujet, seule une sélection est donnée dans les tableaux A.2 et A.3.

La rugosité moyenne arithmétique R_a , aussi appelée moyenne de la ligne centrale, et la rugosité moyenne quadratique RMS s'avèrent être les paramètres universellement plus utilisés pour le contrôle générique de la qualité de surface. Ainsi le paramètre définissant la rugosité auquel nous avons fait le plus souvent appel a été la rugosité RMS . La moyenne arithmétique est définie égale à la valeur moyenne de la déviation absolue par rapport à la ligne moyenne des irrégularités de profil. La mesure de ce paramètre

n'est pas complexe et il donne une bonne estimation de la topographie de la surface, par contre il est très peu sensible aux faibles variations de profil et ne fournit aucune information sur l'ondulation. La rugosité RMS est définie par la moyenne quadratique de toutes les valeurs au profil de rugosité R calculées sur la longueur d'estimation L , donc correspondant à la déviation standard des hauteurs de surface. Ce paramètre étant plus sensible aux variations de surface de R_a est généralement le plus utilisé.

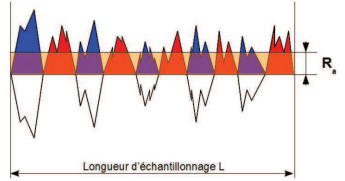
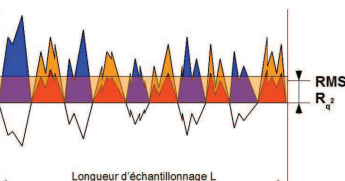
Paramètre	Description	Définition et diagramme
R_a	Rugosité moyenne arithmétique	$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L Z(x) dx$ 
R_q ou RMS	Rugosité moyenne quadratique	$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx}$ 

FIGURE A.2: principaux paramètres définissant la rugosité moyenne de profil

La hauteur maximale du profil R_z est égale à la somme des plus grandes hauteurs et profondeurs mesurées le long du profil d'évaluation. L'intérêt de ce paramètre repose sur sa haute sensibilité aux très grands pics comme aux grosses rayures et il est défini à travers la hauteur maximale de pic $R_p = \max(Z(x))$ et la profondeur maximale de vallée $R_v = \min(Z(x))$.

La hauteur moyenne de profil évaluée sur dix points R_{ti} (depuis l'anglais *Ten-Points height*) est parfois utilisée à la place de R_a , car très sensible à la hauteur de certains pics ou à la profondeur de certains creux occasionnellement rencontrés le long du profil d'évaluation. Ce paramètre est défini par la norme comme égal à l'écart entre la hauteur moyenne calculée sur cinq zones et la profondeur moyenne calculée sur les mêmes zones.

La largeur moyenne entre éléments du profil évaluée à la ligne centrale, appelé Rsm ou parfois simplement sm , est le paramètre d'espacement le plus souvent utilisé (voir figure A.4). L'élément de profil est donné par l'intersection entre le profil soutenu par le plus grand pic et la plus grande vallée suivante et la ligne moyenne.

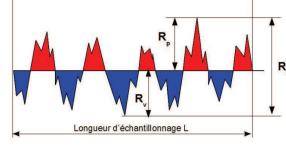
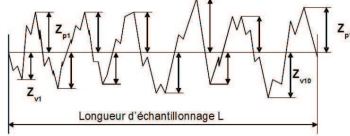
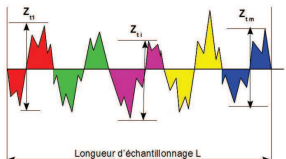
Paramètre	Description	Définition et diagramme
R_z	Hauteur maximale du profil	$R_z = R_p + R_v$ 
R_{10Z}	Hauteur moyenne sur dix points	$R_{10Z} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (Z_{pi} + Z_{vi})$ 
R_{ti}	Hauteur moyenne des éléments de profil	$R_{ti} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Z_{ti}$ 

FIGURE A.3: principaux paramètres définissant l'amplitude de rugosité du profil.

Une combinaison entre les paramètres d'amplitude et d'espacement donne lieu aux paramètres hybrides. Chaque changement dans l'amplitude du profil ou dans son espacement est indiqué par un changement de ce paramètre. En général ce sont des paramètres qui expriment le degré de courbature de la surface. On s'intéresse ici aux paramètres définissant la distribution de matière à la surface et les propriétés d'ondulation du profil, notamment la pente moyenne et le facteur de *stepness*.

Le facteur de *stepness* est défini comme le rapport entre et la largeur moyenne entre les éléments de surface. Ce facteur est un indicateur de la régularité et de la forme que peut parfois avoir le profil rugueux comme montré en figure A.4.

La pente moyenne quadratique, $R_{\Delta q}$ ou Δ_q est calculée à travers la somme quadratique de toutes les pentes de profil entre deux pics proches. Ce type de paramètre est important surtout en tribologie car fortement dépendant de certaines propriétés mécaniques d'interface (frottement, contact élastique, lubrification hydrodynamique etc...), mais du point de vue de cette étude, il est intéressant car on peut évaluer l'ondulation moyenne du profil rugueux (en anglais *profile waviness*) à travers la relation : $\Delta W \sim 2\pi \frac{R_q}{\Delta_q}$.

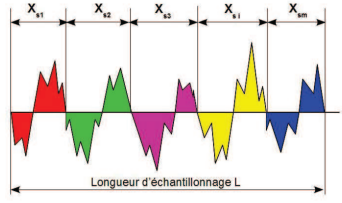
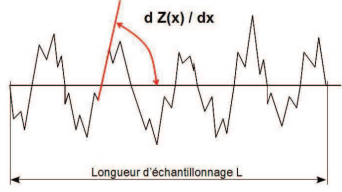
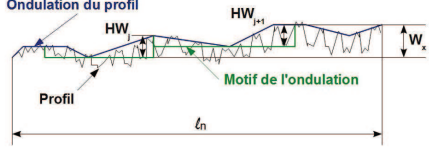
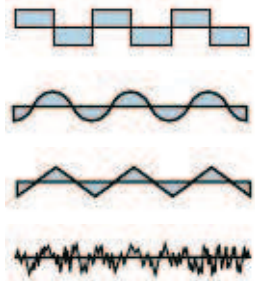
Paramètre	Description	Définition et diagramme
R_{sm}	Largeur moyenne à la ligne centrale	$R_{sm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_{si}$ 
$R_{\Delta q}$ ou Δq	Pente moyenne quadratique	$R_{\Delta q} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L \left(\frac{d}{dx} Z(x) \right)^2 dx}$ 
ΔW ou λ_q	Motifs d'ondulation	$\Delta W = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{HW_i}{AW_i} \sim \frac{R_q}{\Delta q}$ 
S_f	Facteur de <i>stepness</i> Rectangulaire $S_f = 0.5$ Sinusoidale $S_f = 0.32$ Triangulaire $S_f = 0.25$ Sablé $0.1 < S_f < 0.2$	$S_f = \frac{R_a}{R_{sm}}$ 

FIGURE A.4: paramètres de régularité spatiale du profil rugueux, paramètres hybrides d'après la norme, ondulation du motif de rugosité du profil. Le facteur de *stepness* pour quelques ondulations typiques de surface est également reporté.

La distribution de la matière à la surface d'un matériau rugueux est bien décrite par la courbe de Abbott-Firestone (*AF* ou parfois appelée *bearing ratio curve*) montrée en figure A.5. Cette courbe exprime le pourcentage de matière solide en fonction du quota auquel ce pourcentage est évalué. Ce paramètre hybride est un indicateur de la qualité du contact entre deux surface ou entre une surface et l'environnement. L'inverse de l'histogramme des distributions des hauteurs donne la courbe *AF*. Les lignes horizontales à 5% et 80%, respectivement en figure $Z_{0.05}$ et $Z_{0.8}$ sur la figure A.5, divisent le graphe en trois zones : Zone des pics, zone centrale et zone des vallées. L'index de *bearing* de surface est défini par :

$$S_{bi} = \frac{RMS}{Z_{0.05}}$$

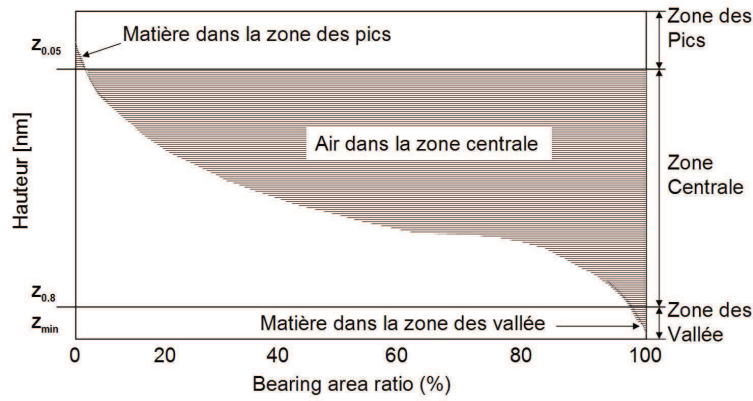


FIGURE A.5: courbe de Abbott-Firestone décrivant la distribution de matière au niveau de la surface rugueuse.

A.2 Introduction à la géométrie fractale pour caractériser la rugosité

La géométrie fractale est une méthode intéressante pour décrire le caractère désordonné et apparemment aléatoire de la distribution et de la forme des pics (et creux) d'une surface rugueuse. Un modèle reliant la dimension fractale d'un profil rugueux et les paramètres statistiques classiques a été développé principalement par *Majumdar* et *Bhushan* [Bhushan 92, Majumdar 99]. Ce modèle théorique, qui ne fait pas l'objet de cette annexe, est intéressant car indépendant du type d'instrument de mesure utilisé. Dans la suite, nous introduisons le concept de fractale à travers sa définition, et sa caractérisation. Une description de la propriété d'auto-affinité des profils fractals est également donnée. Nous rappelons ici que la propriété d'auto-affinité a été exploitée au cours de ce travail pour évaluer les effets de la rugosité sur le signal photo-thermique.

A.2.1 Définition

Plusieurs définitions de fractale existent car plusieurs domaines sont désormais concernés par leur utilisation. Nous pouvons parler de géométrie fractale, pour décrire par exemple des formes de la nature comme le profil des montagnes ou les feuilles d'un arbre, ou pour décrire des effets physiques comme les mouvements browniens, la percolation ou la croissance cristalline. Mathématiquement parlant, les fractales peuvent être vues de façon générale comme une famille de fonctions continues, mais non différentiables, lorsque de manière plus spécifique les fractales peuvent être considérées comme une figure dont la dimension caractéristique « *fractale* » est supérieure à la dimension topologique [Mandelbrot 03]. Toujours *Mandelbrot* définit une fractale¹ comme une figure constituée de parties similaires à l'ensemble .

D'après *Legrain* [Legrain 06] une forme F est considérée comme une forme fractale si les propriétés suivantes sont observables :

- F possède une structure fine, c'est-à-dire détaillée quelle que soit l'échelle d'observation.
- F est trop irrégulier pour être traduite en langage mathématique traditionnel.
- Dans la plupart des cas, F peut se définir d'une manière récursive.
- Habituellement, la dimension fractale de F est plus grande que sa dimension topologique ($D > d$ pour une forme fractale).
- F possède souvent des formes d'auto-similarité, peut-être de manière approximative ou statistique.

Une fractale est toujours caractérisée par des propriétés d'auto-similarité quelle que soit l'échelle à laquelle elle est observée : l'aspect d'une petite fraction d'une forme fractale sera toujours très similaire à l'aspect de la forme toute entière. Grâce à l'auto-similarité une forme fractale peut se construire par une récurrence de géométries plus ou moins évidentes. Sur la figure A.1 on montre un exemple typique de fractale « géométrique » : les courbes de Koch [Gouyet 92]. La construction de la courbe de Koch consiste à remplacer chaque segment de la forme par son générateur (le cas $n=1$). La longueur de la courbe de Koch, lorsqu'elle est obtenue avec n passages, est égale au produit de la longueur d'un segment fois le nombre total de tous les segments de la courbe : $L = (1/3)^n \times 4^n = (4/3)^n$.

Pour les formes fractales de type *stochastique* ou *aléatoire*, la récurrence d'une forme similaire est moins évidente et généralement caractérisée par un procédé de « construction » qui intervient sur plusieurs échelles spatiales. La fonction génératrice de *Weirstrass-Mandelbrot* décrit ce type de forme fractale d'une transformation auto-similaire anisotrope [Gouyet 92].

1. *Benoit Mandelbrot* introduit le terme de fractale afin de définir quelque chose qui soit irrégulier et fragmenté du latin *fractus*.

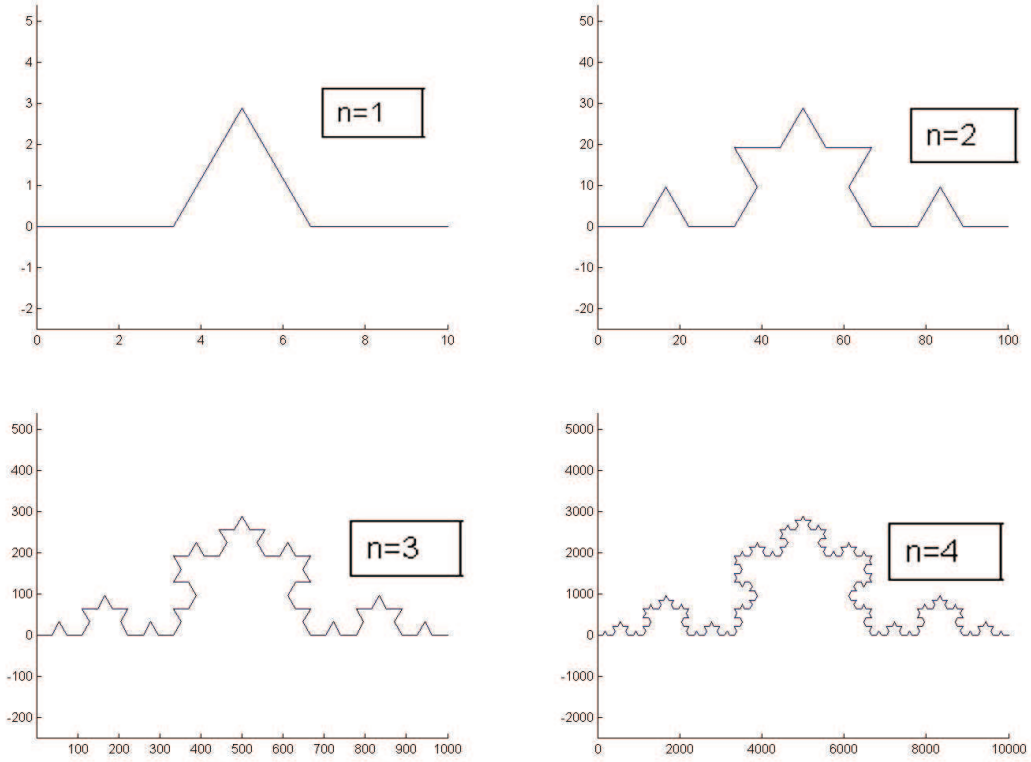


FIGURE A.1: courbes de Koch pour $n=1, 2, 3$ et 4 .

Auto-affinité d'un profil fractal

Un profil fractal peut toujours être décrit par une fonction de la forme $z = f(x)$. Or, si le profil possède aussi la propriété d'auto-affinité d'être invariant par changement d'échelle isotrope, lorsque la dimension x est rétrécie par un facteur λ_x , la coordonnée y est réduite par un autre facteur d'échelle λ_z et l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} f(\lambda_x x) &= \lambda_z \cdot f(x) \\ &= \lambda_x^\zeta \cdot f(x) \end{aligned}$$

où ζ est l'exposant de *Hurst*² souvent appelé « coefficient de mémoire » ou simplement exposant fractal. Ce paramètre prend souvent des valeurs comprises dans l'intervalle 0 à 1. Les fractales auto-affines se rencontrent principalement en physique dans la description

2. En général l'exposant de Hurst est indiqué par « H » en l'honneur de Harold Edwin Hurst (1880–1978) qui fut le premier à étudier la corrélation existante à grande échelle sur des séries temporelles [Hurst 51]. Nous utilisons ici le symbole ζ à la place de H afin de garder une uniformité de notation avec les travaux de Vandembroucq et Walther qui sont à la base de nos modèles sur la rugosité.

de la rugosité de surface, étant donné que leur géométrie est souvent décrite par des objets anisotropes possédant des comportements non similaires entre la direction normale à la surface et celle dans le plan. Sur la figure A.2 on trouve l'exemple de deux profils fractals stochastiques (browniens) obtenus en utilisant la fonction *wfbm* du logiciel *Matlab*, qui est basée sur l'algorithme d'Abry et Sellan [Abry 96].

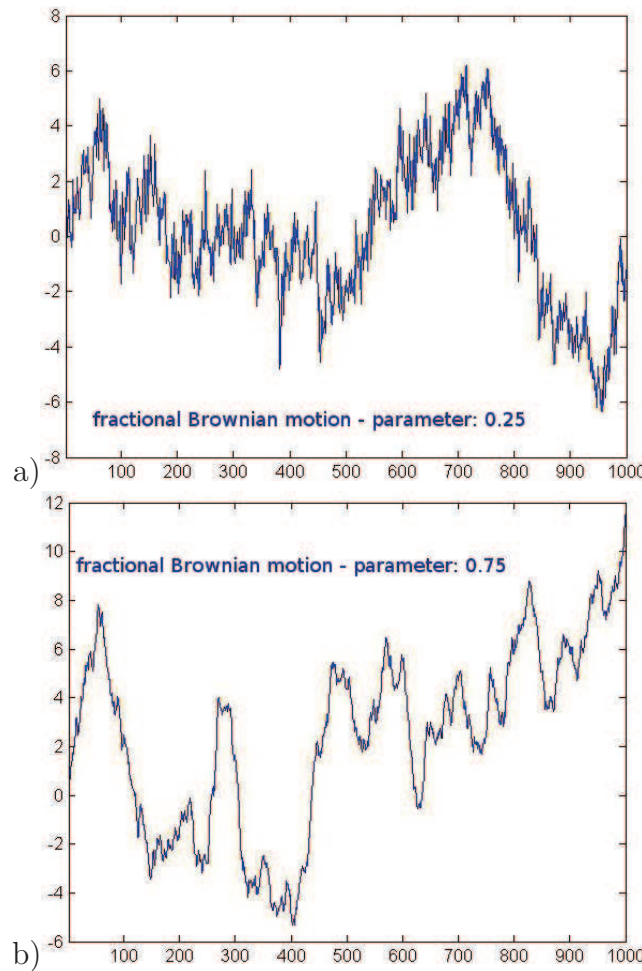


FIGURE A.2: formes fractales générées avec les coefficients $\zeta = 0,25$ et $\zeta = 0,75$.

A.2.2 Densité spectrale de puissance et dimension fractale

Une surface rugueuse est caractérisée par une distribution des hauteurs de surface qui suit généralement une statistique aléatoire, une sorte de distribution gaussienne des hauteurs de profil. Le contenu fréquentiel du profil sera donc évalué par sa fonction de densité spectrale de puissance des hauteurs de profil. Déjà à partir des premières études de *Mandelbrot* [Mandelbrot 03], une similitude entre cette statistique de la surface et

certaines fonctions mathématiques décrivant des formes fractales a démontré que la dimension fractale d'une surface peut être calculée à partir de sa distribution spectrale de puissance. *Mandelbrot* introduit les premières fractales statistiques à partir du mouvement brownien et de ses trajectoires. Il définit ainsi le mouvement brownien fractionnaire (fBm) et le bruit gaussien fractionnaire (fGn) comme étant une généralisation du mouvement brownien et du bruit gaussien ou bruit blanc. Les familles de fonctions de type Bm et Gn représentent l'évolution en temps d'un phénomène aléatoire contrôlée par un coefficient : l'exposant fractal ζ . Dans le cas particulier où ζ est $1/2$, on obtient le mouvement brownien pur ou un bruit gaussien pur (ce dernier étant considéré comme la dérivée du mouvement brownien) qui représentent une indépendance totale entre les événements du processus aléatoires. Pour $\zeta \neq 1/2$ on obtient le mouvement brownien fractionnaire (fBm). De même, avec le caractère gaussien on obtient un bruit gaussien fractionnaire (fGn). Pour $\zeta > 1/2$ on a la persistance, c'est à dire, que pour une variation croissante dans le passé il existe une variation croissante dans le future. Plus ζ croît, plus la persistance est forte. Pour $\zeta < 1/2$ on a l'anti-persistance, c'est à dire que pour une variation croissante dans le passé il existe une variation décroissante dans le future. Plus ζ décroît, plus l'anti-persistance est forte [Horoi 01]. fBm et fGn sont fractales avec une propriété qui varie suivant une loi de puissance. Ces fractales sont statistiques parce que cette propriété est statistique : le spectre de densité varie suivant une loi de puissance en fonction de la fréquence. Ainsi, une tendance qui suit une loi de puissance est une propriété typique des profils fractals [Jiunn-Jong 00].

La loi de distribution de puissance « classique », connue aussi sous le nom de distribution *zeta* ou distribution de *Pareto* [Goldstein], est généralement exprimée via l'exposant de puissance β :

$$DSP(k) = \frac{k^{-\beta}}{Z(\beta)},$$

Mathématiquement parlant, chaque quantité obéissant à une loi de puissance peut être représentée via cette distribution de probabilité [Clauset 09]. La fonction $\zeta(\beta)$ indique la fonction zeta de Riemann, $Z(\beta) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-\beta}$ qui est introduite afin d'empêcher que la Power Spectral Density (PSD) soit divergente en zéro. Le nombre $k \in \mathbb{N}^+$ est un paramètre qui mesure généralement des variables d'intérêts physique.

Nous avons vu d'après les travaux de *Mandelbrot* que le contenu fréquentiel d'un profil rugueux peut être caractérisé par la géométrie fractale. Dans ce cas, la pente du spectre de densité en log-log (β est l'exposant de la loi de puissance) prend des valeurs comprises entre $+1$ et -1 pour un profil fractal fGn et entre -1 et -3 pour le fBm. Une pente $\beta = 0$ est caractéristique pour un bruit gaussien pur, et une pente $\beta = -2$ est caractéristique pour le domaine brownien pur. Les pentes dans l'intervalle $-2 : -3$ sont caractéristiques du domaine brownien persistant, tandis que les pentes dans l'intervalle $-1 : -2$ sont caractéristiques du domaine brownien anti-persistant. On peut calculer le coefficient de Hurst par l'intermédiaire des formules suivantes :

$$\beta = -(2\zeta + 1) \quad , \text{pour } fBm \quad (A.2.1)$$

$$\beta = -(2\zeta - 1) \quad , \text{pour } fGn$$

La dimension fractale D est définie via la relation $\beta = 5 - 2D$.

Sur la figure A.3 nous traçons la densité spectrale de puissance du signal fBm de la figure A.2-b). On retrouve pour la pente la valeur $\beta = -2.6$, ce qui nous permet de calculer une valeur de l'exposant fractal de $\zeta = 0.8$ via la première des relation A.2.1.

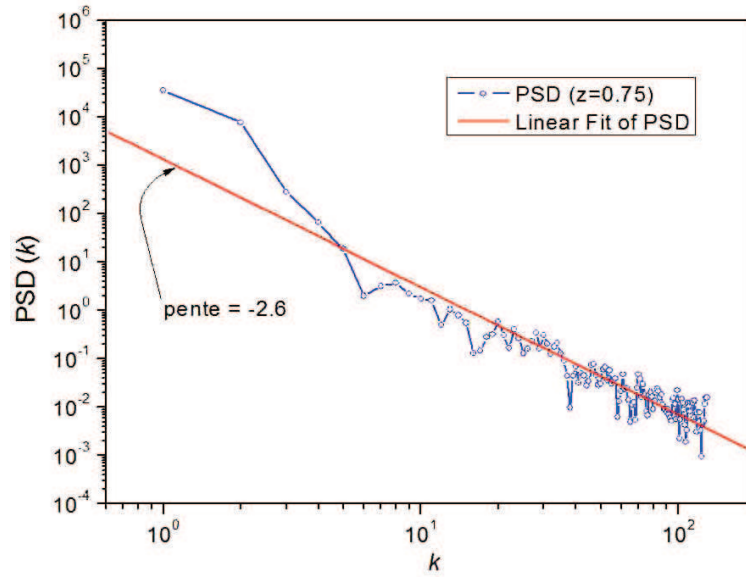
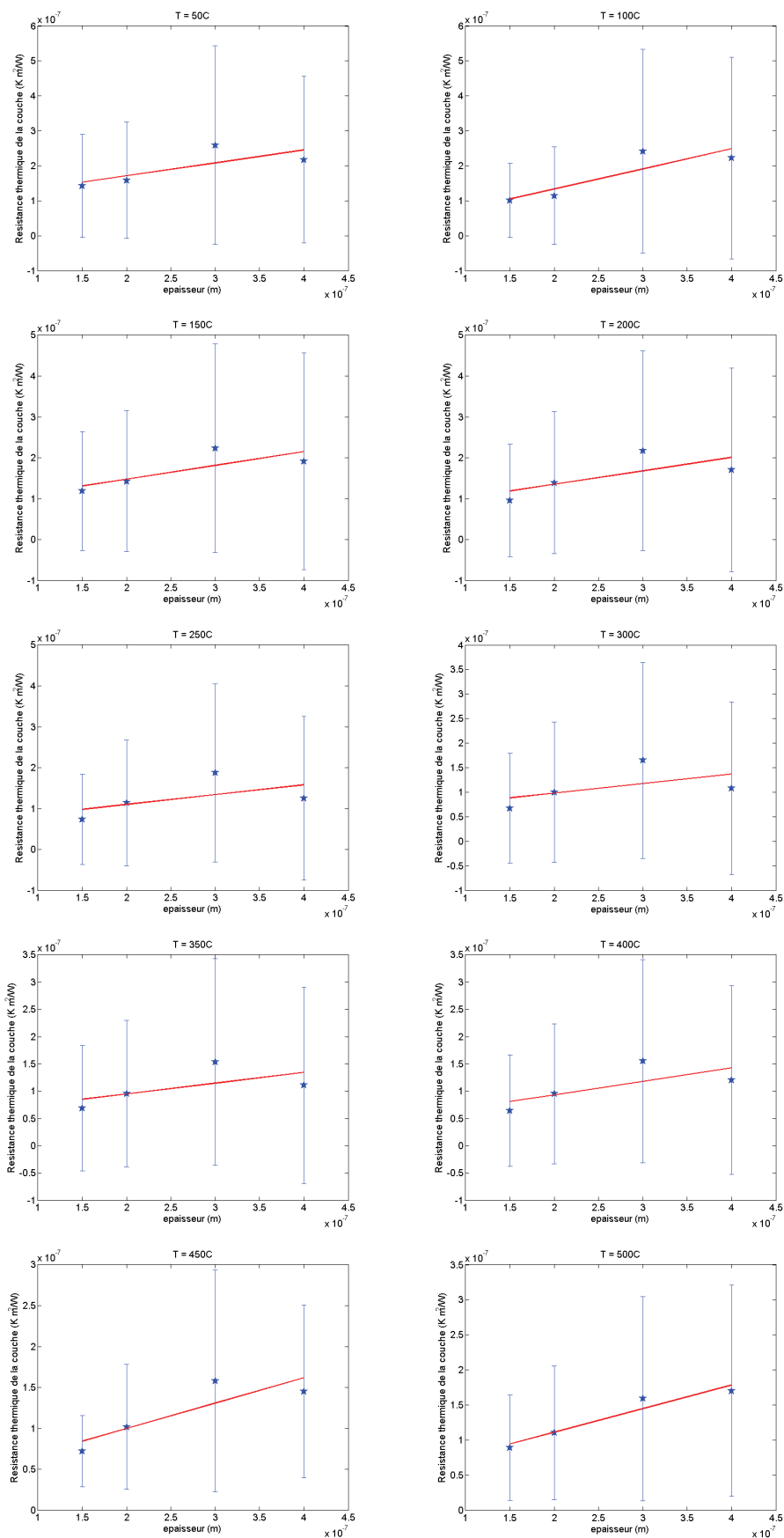


FIGURE A.3: PSD d'un profil de type fBm ($\zeta = 0.75$), tracée en échelle log-log.

Annexe B

Résultats expérimentaux : identification des propriétés thermiques

Identification de la résistance thermique de l'alumine « as grown »



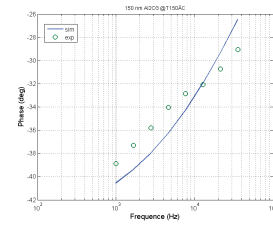
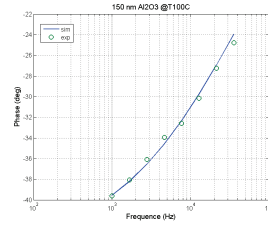
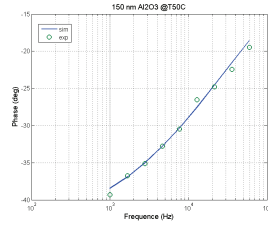
Mesure de phase sur la plage de températures de 50°C à 150°C pour des échantillons d'alumine « as grown » avec épaisseurs de 150 nm à 400nm

50°C

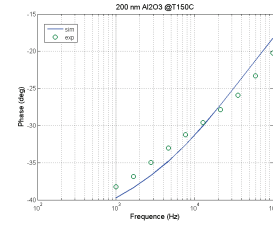
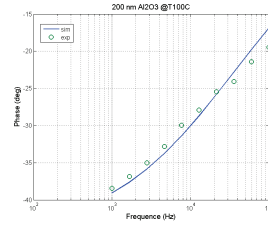
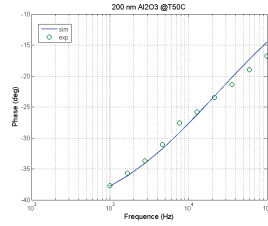
100°C

150°C

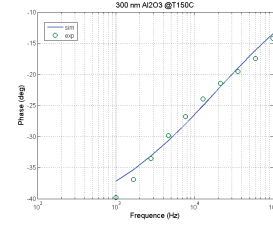
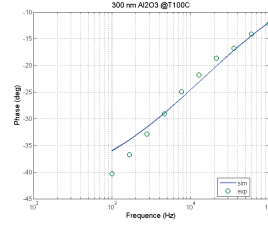
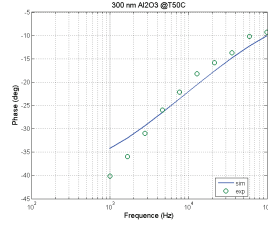
150 nm



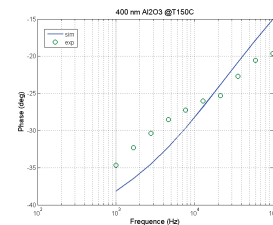
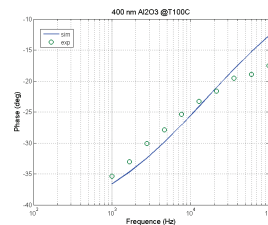
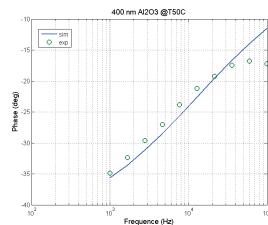
200 nm



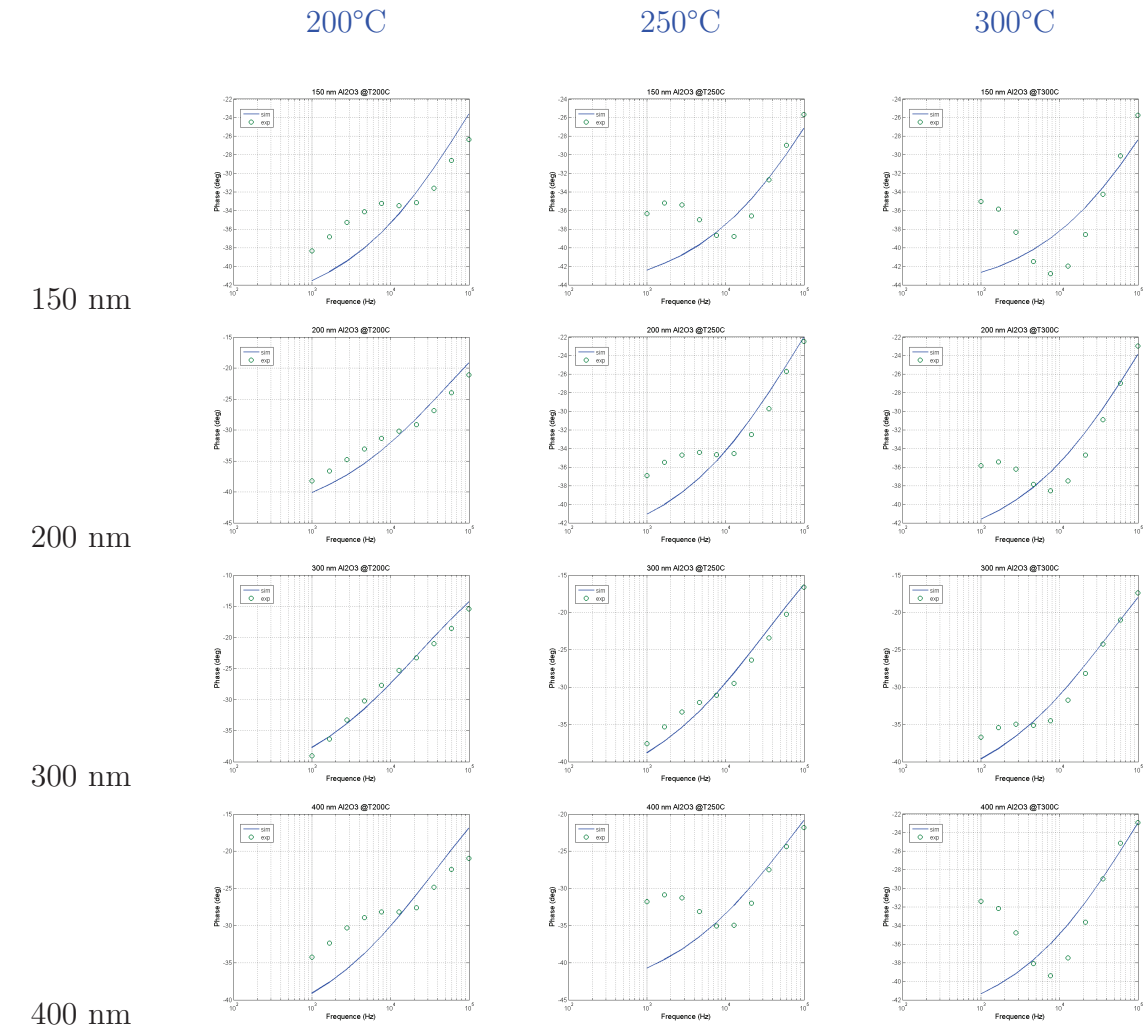
300 nm



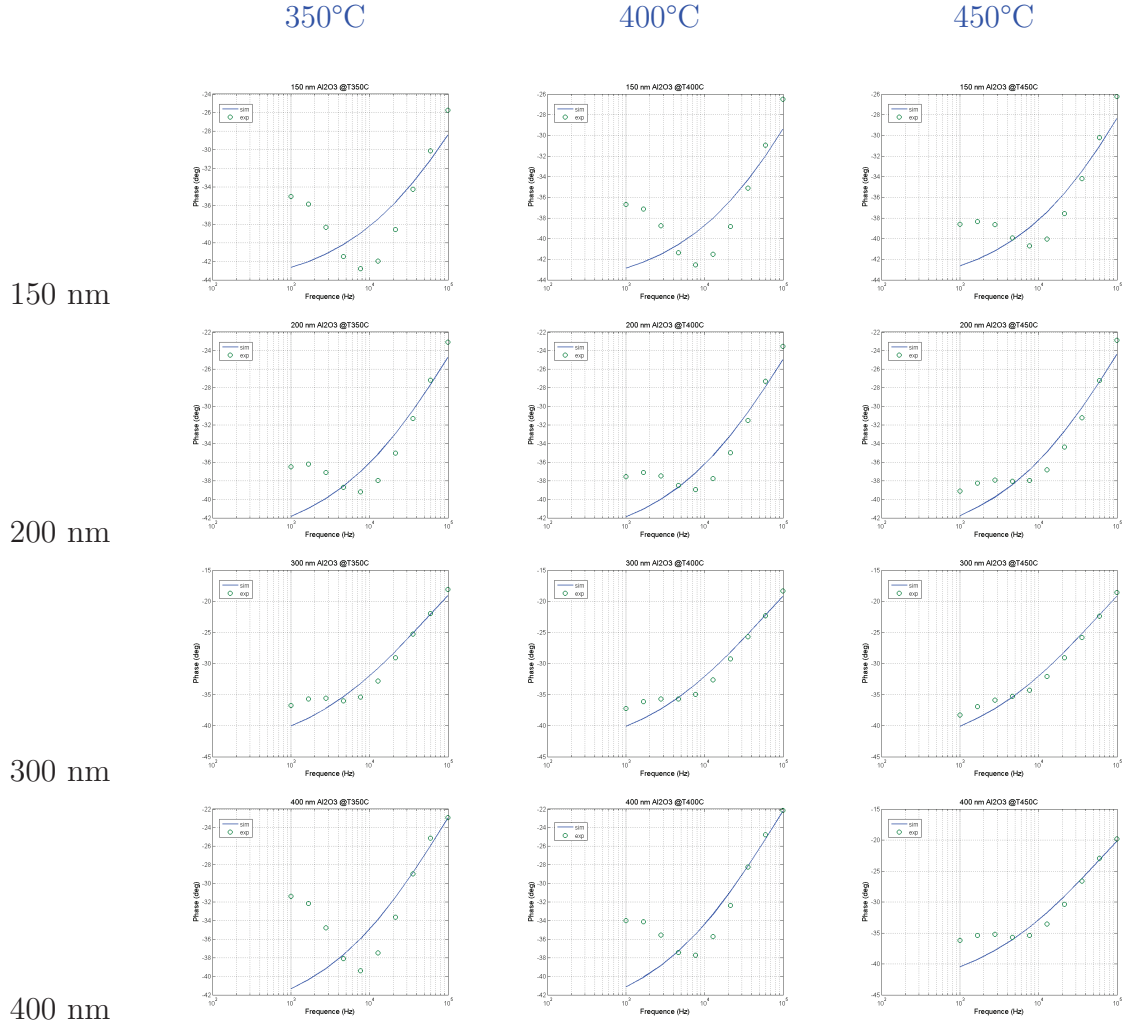
400 nm



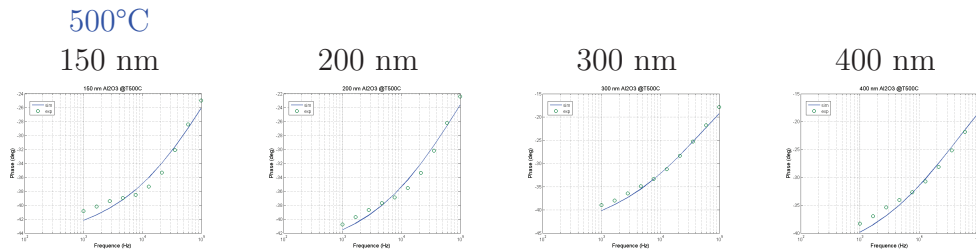
Mesure de phase sur la plage de températures de 200°C à 300°C pour des échantillons d'alumine « as grown » avec épaisseurs de 150 nm à 400nm



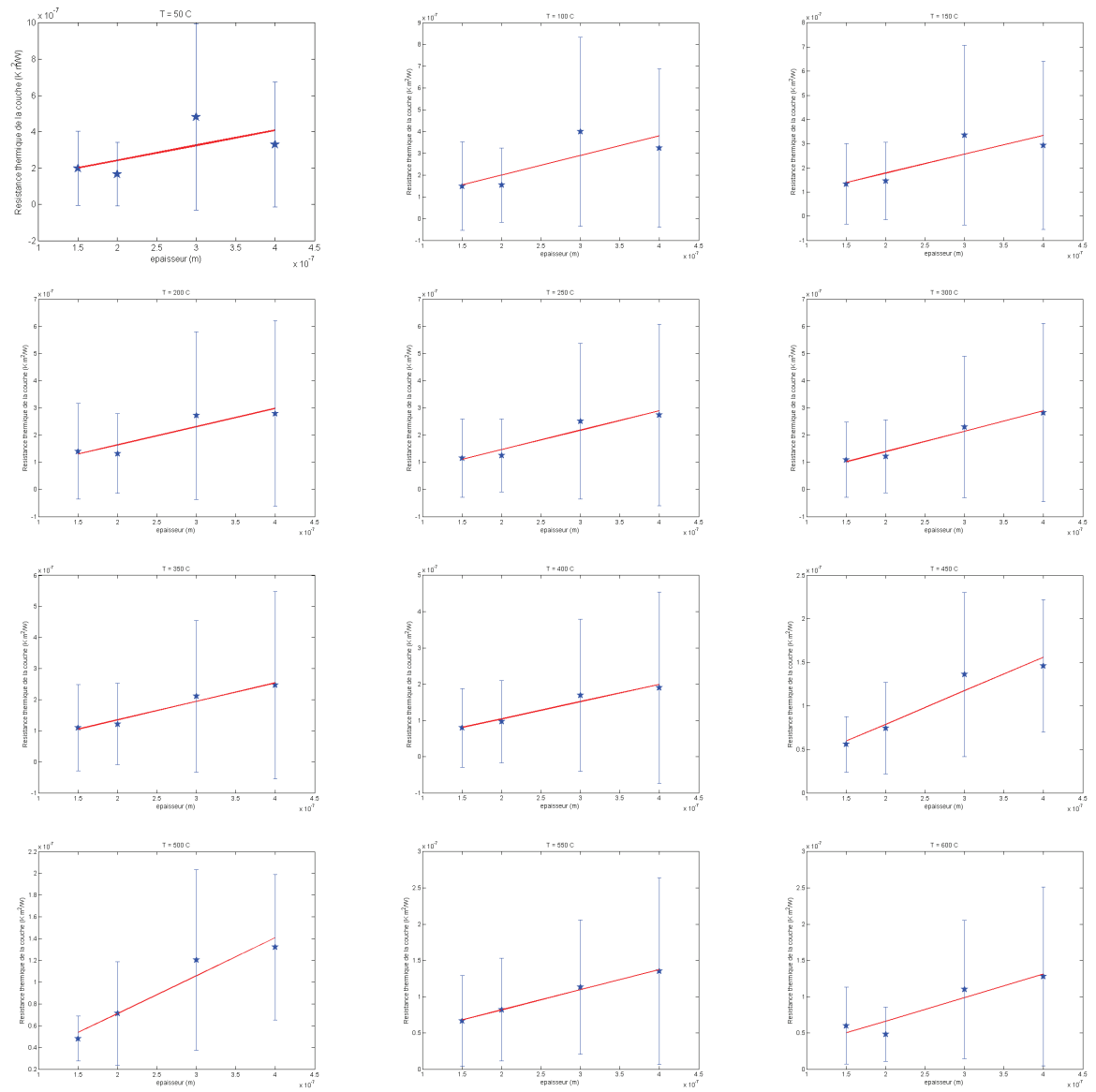
Mesure de phase sur la plage de températures de 350°C à 500°C pour des échantillons d'alumine « as grown » avec épaisseurs de 150 nm à 400nm



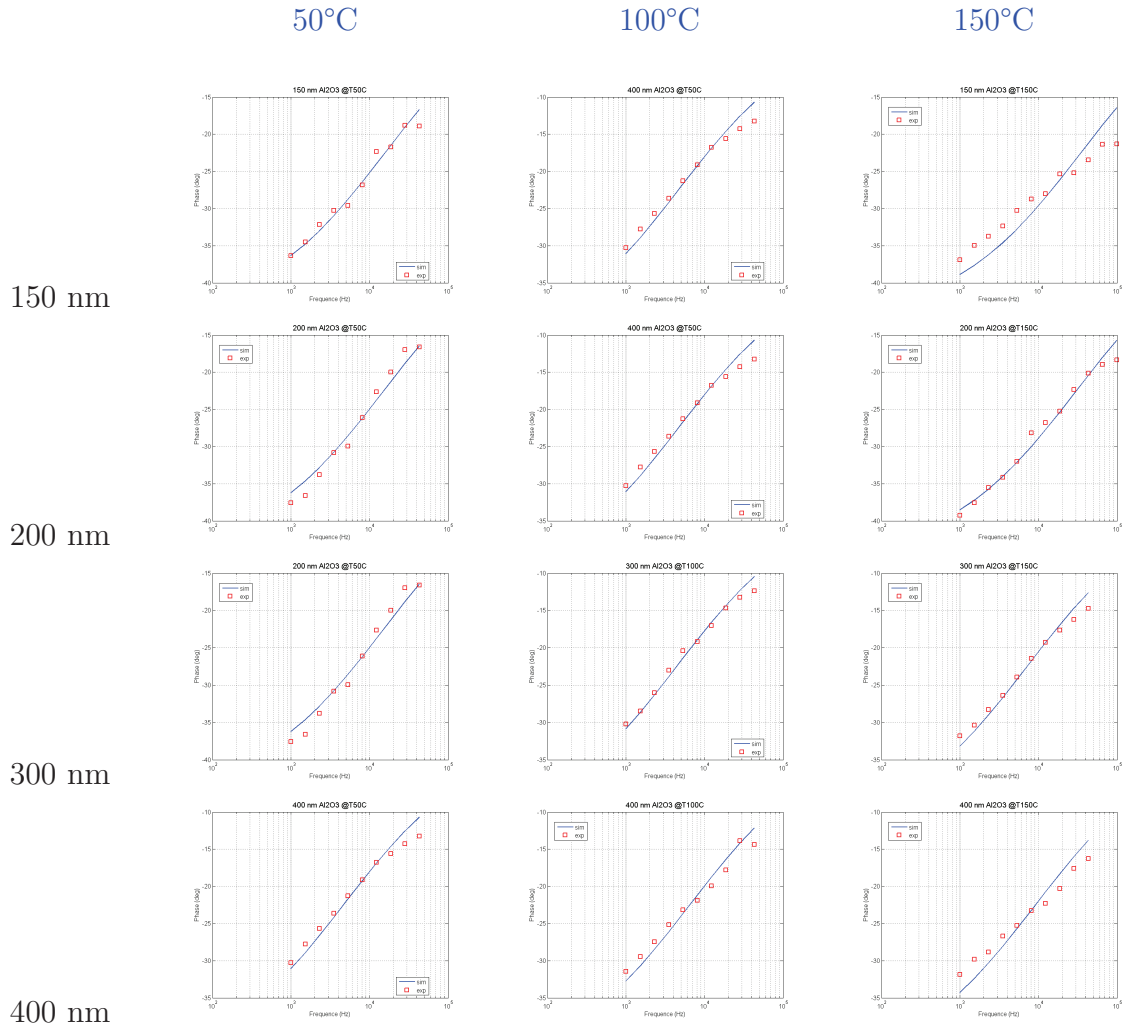
Mesure de phase à 500°C de l'alumine « as grown »



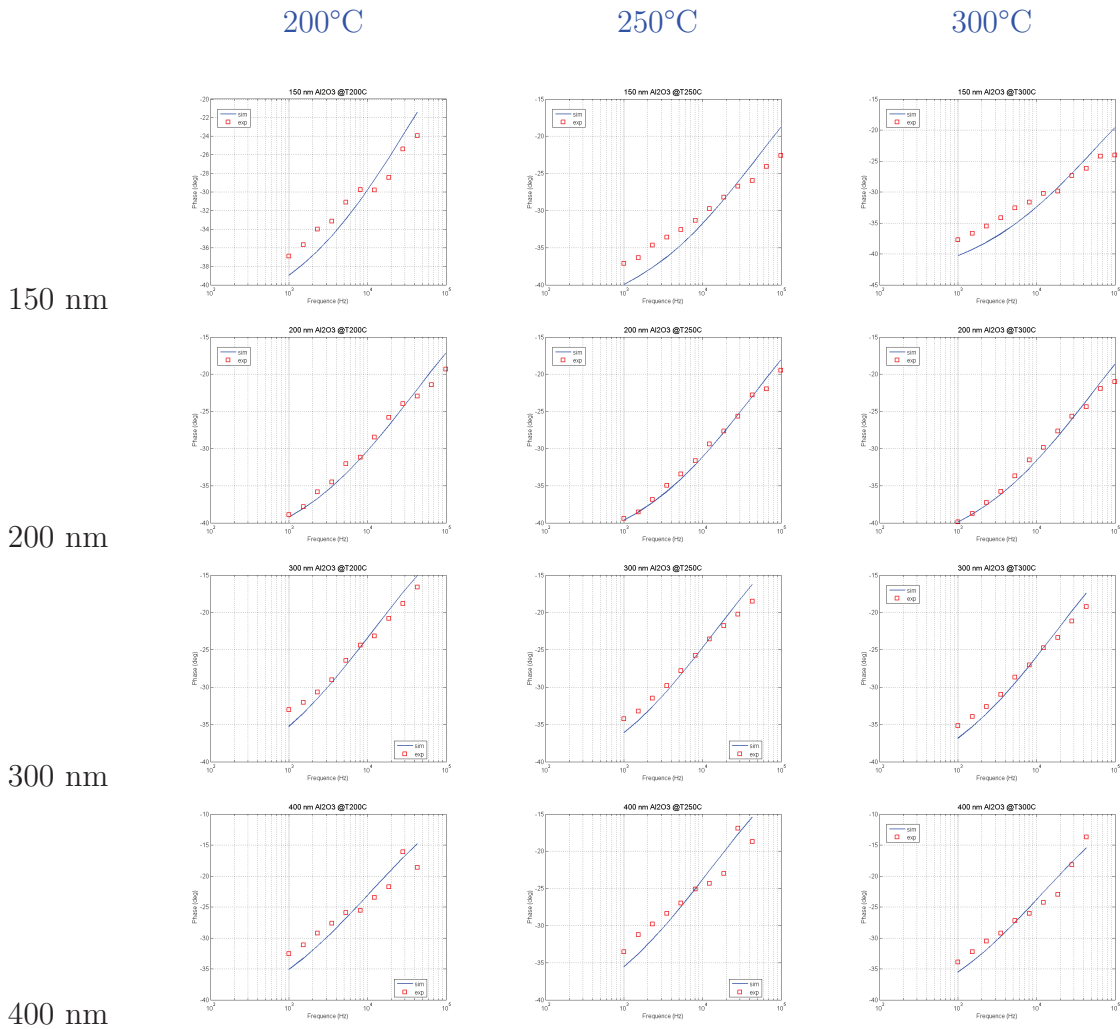
Identification de la résistance de contact et de la conductivité thermique pour l'alumine-RTP



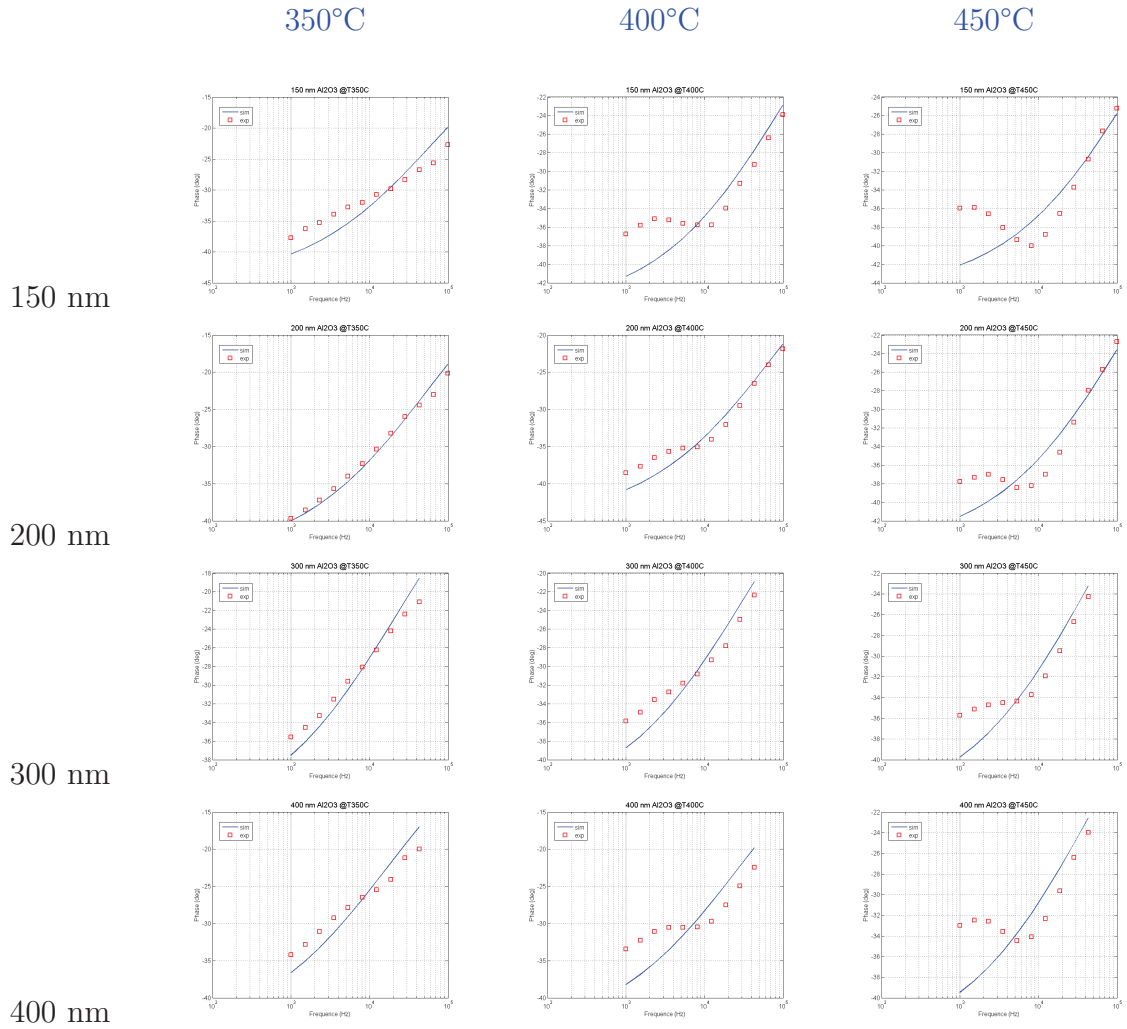
Mesure de phase sur la plage de températures de 50°C à 150°C pour des échantillons d'alumine RTP avec épaisseurs de 150 nm à 400nm



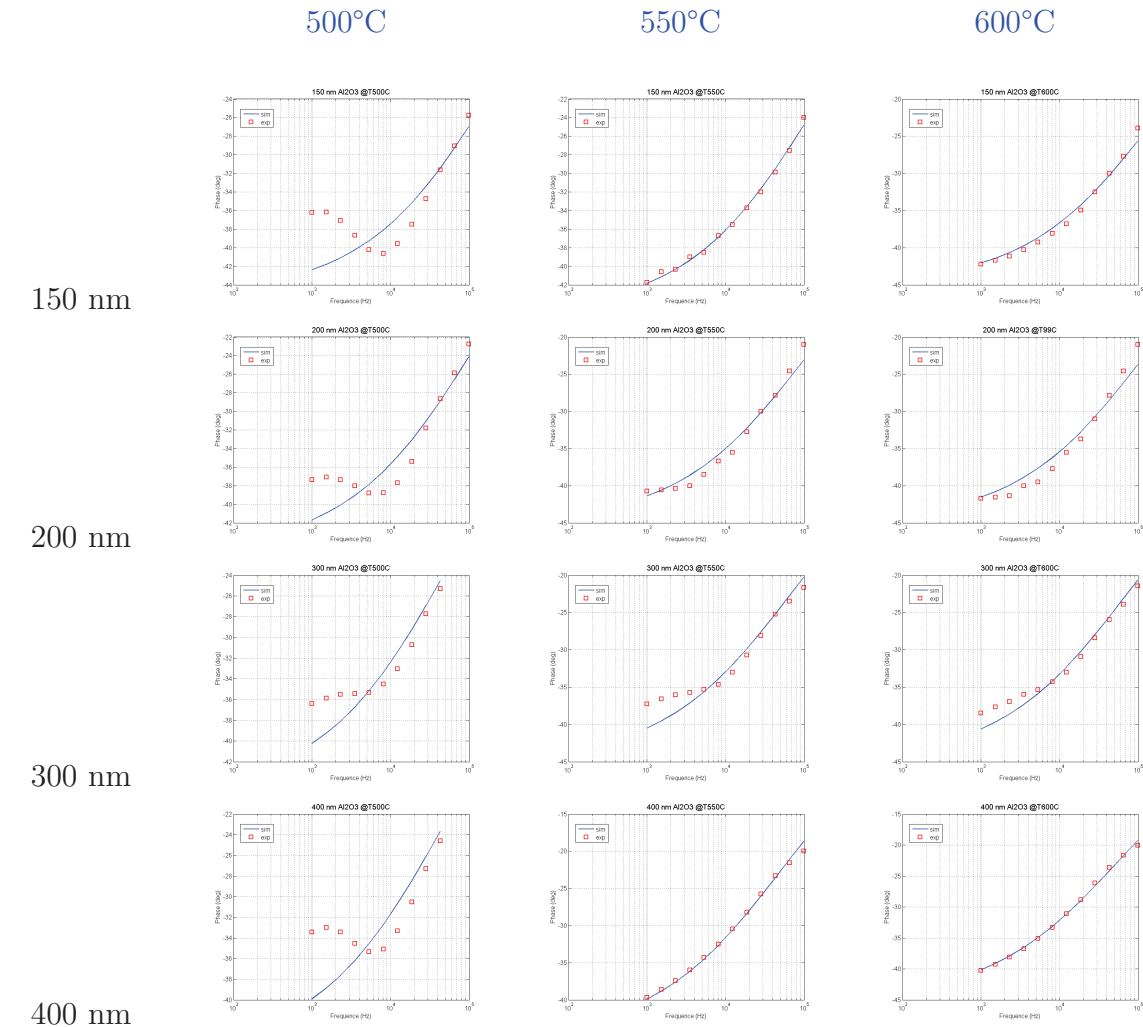
Mesure de phase sur la plage de températures de 200°C à 300°C pour des échantillons d'alumine RTP avec épaisseurs de 150 nm à 400nm



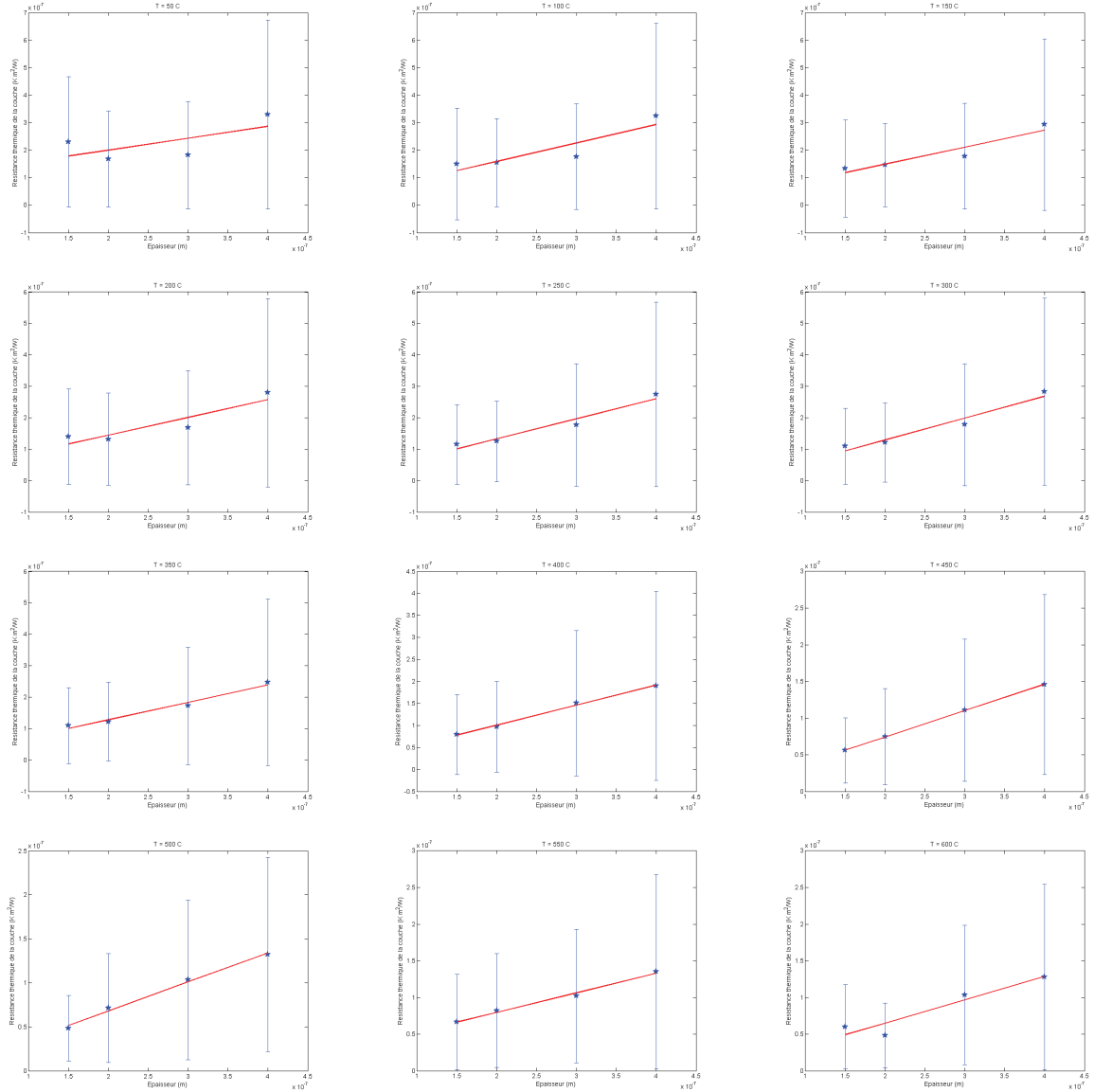
Mesure de phase sur la plage de températures de 350°C à 450°C pour des échantillons d'alumine RTP avec épaisseurs de 150 nm à 400nm



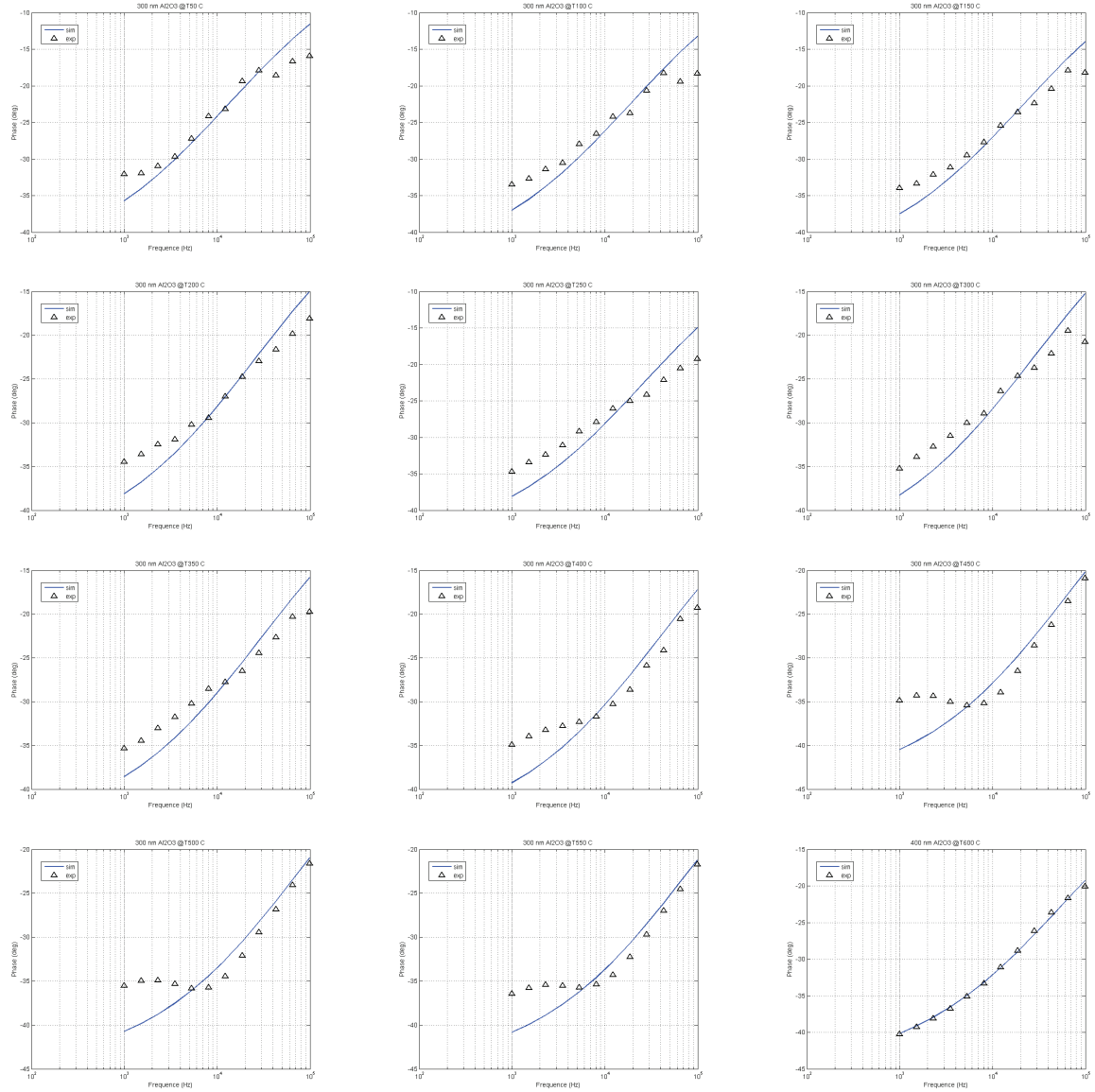
Mesure de phase sur la plage de températures de 500°C à 600°C pour des échantillons d'alumine RTP avec épaisseurs de 150 nm à 400nm



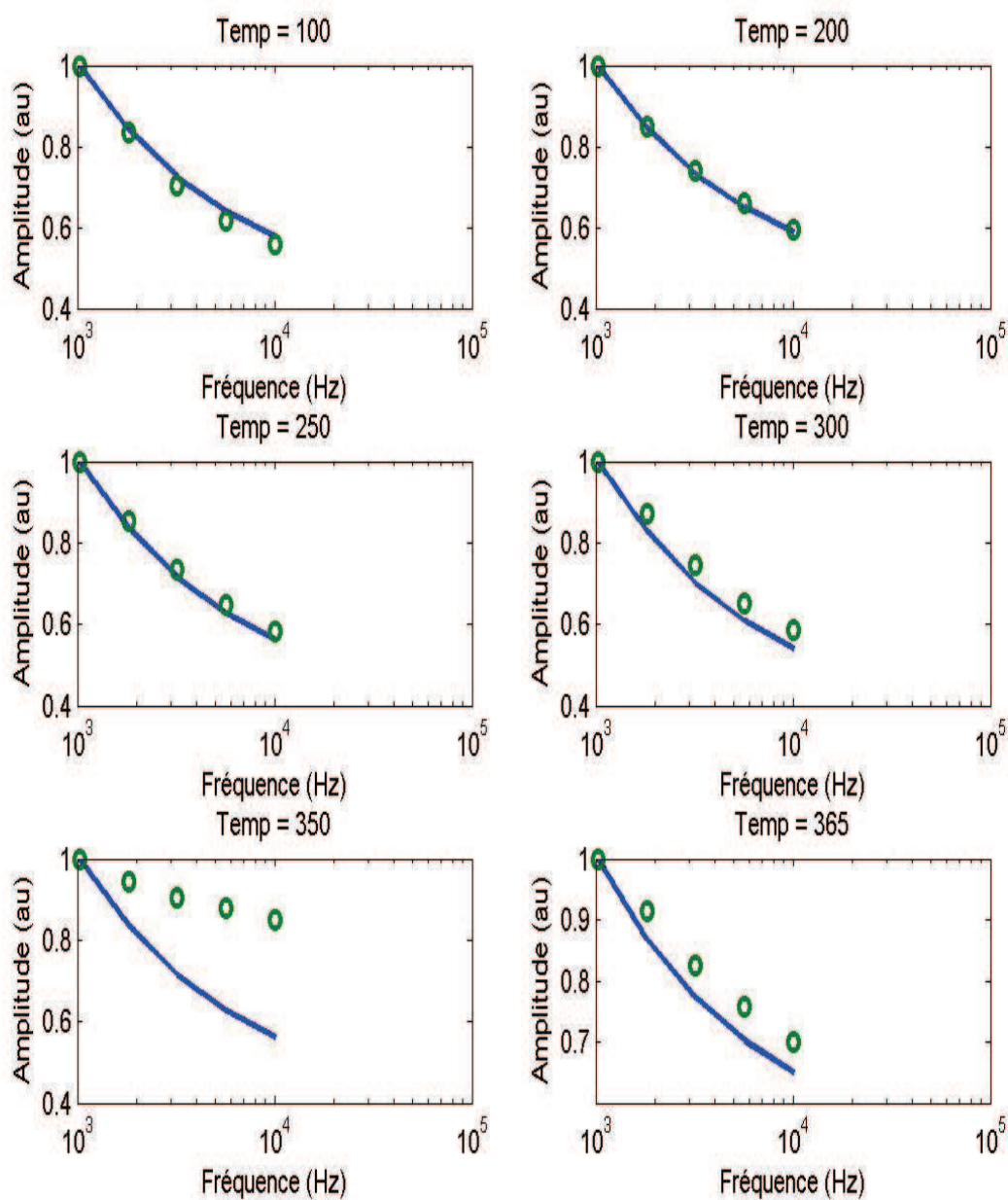
Identification de la résistance de contact et de la conductivité thermique pour l'alumine-RTP et stabilisée (300 nm)



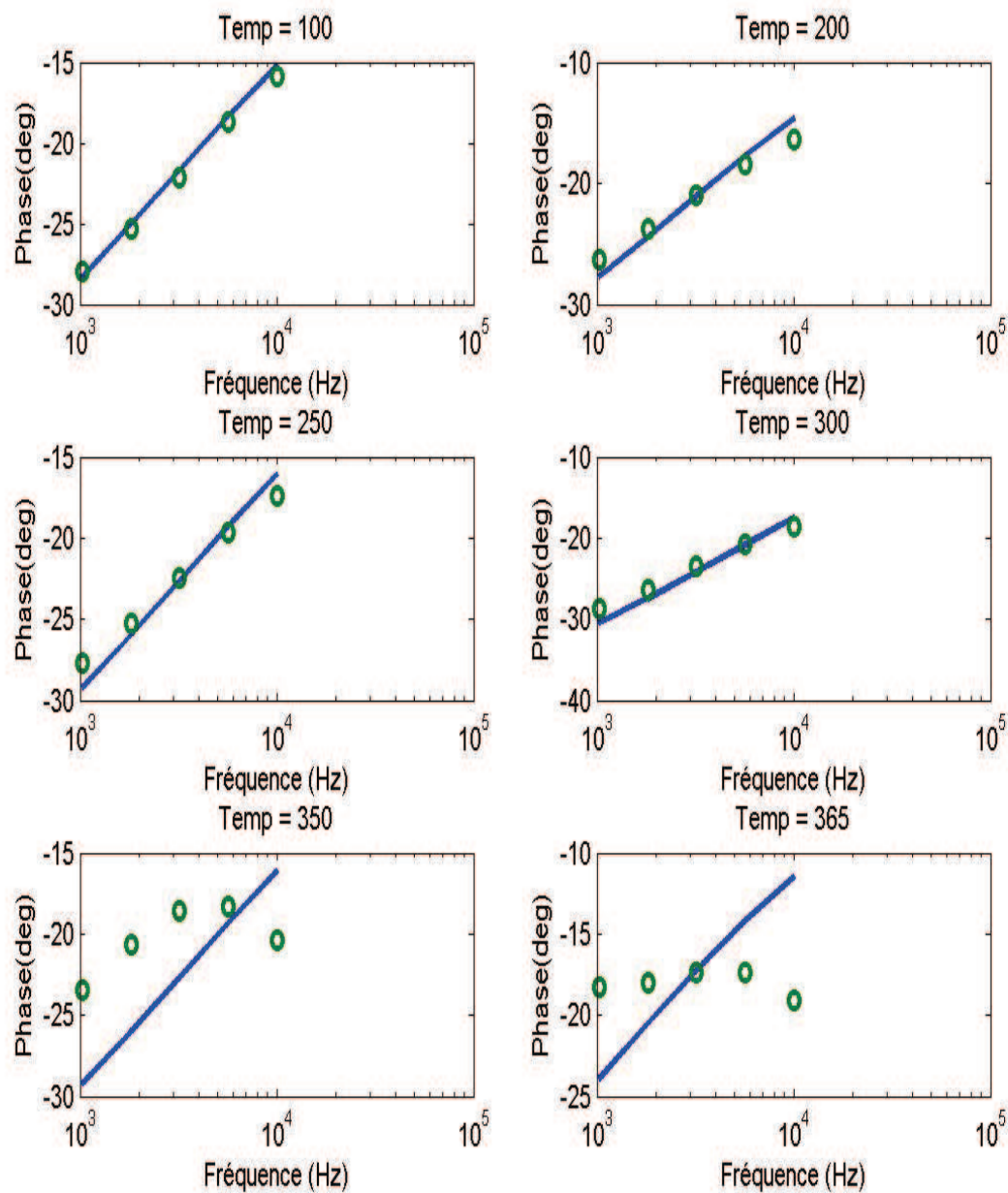
Mesures de phase sur la plage de température de 50°C à 300°C pour des échantillons d'alumine stabilisés par RTP et recuit (300 nm) avec épaisseurs de 150 nm à 400 nm.



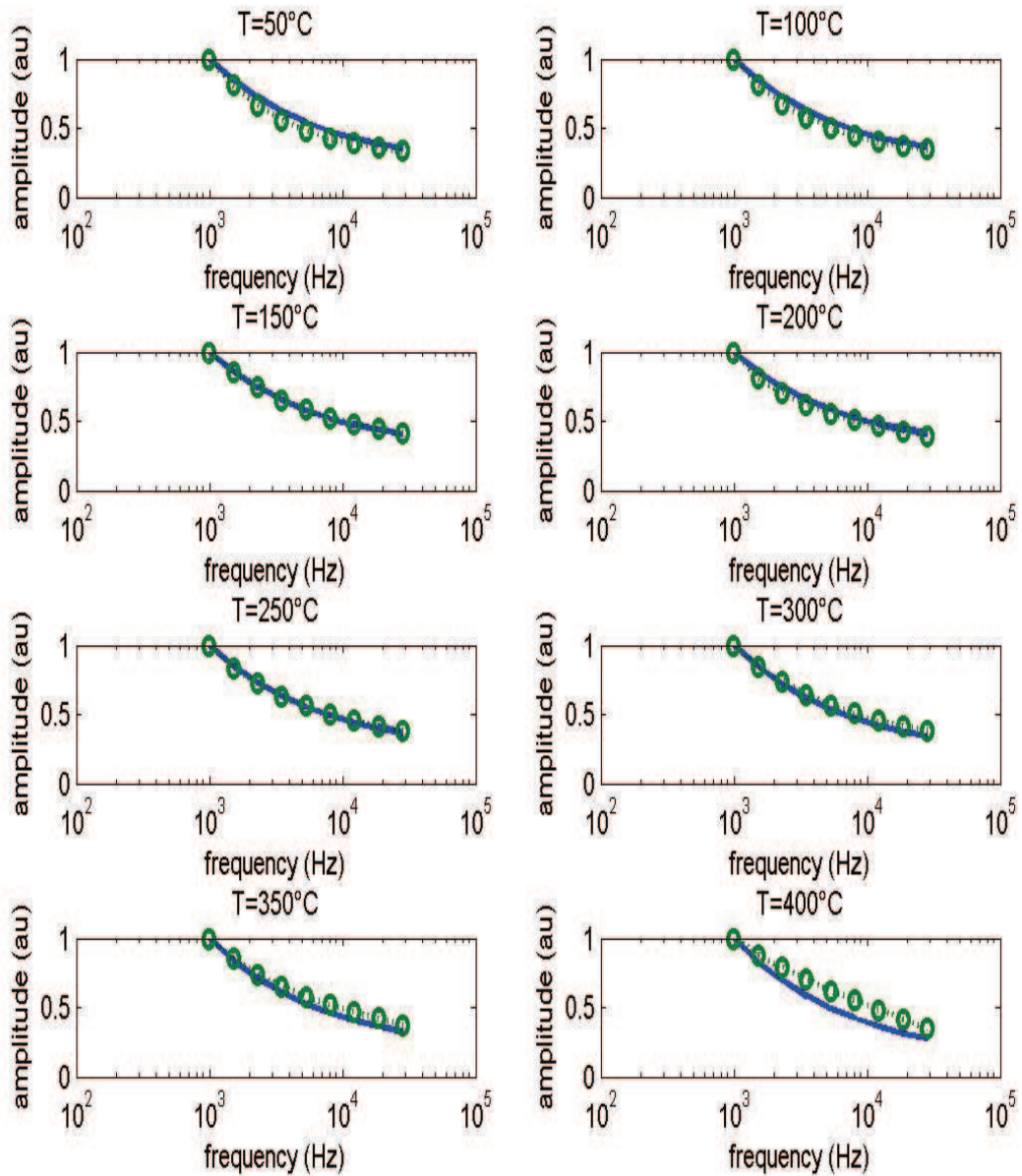
Amplitude expérimentale MOTE275



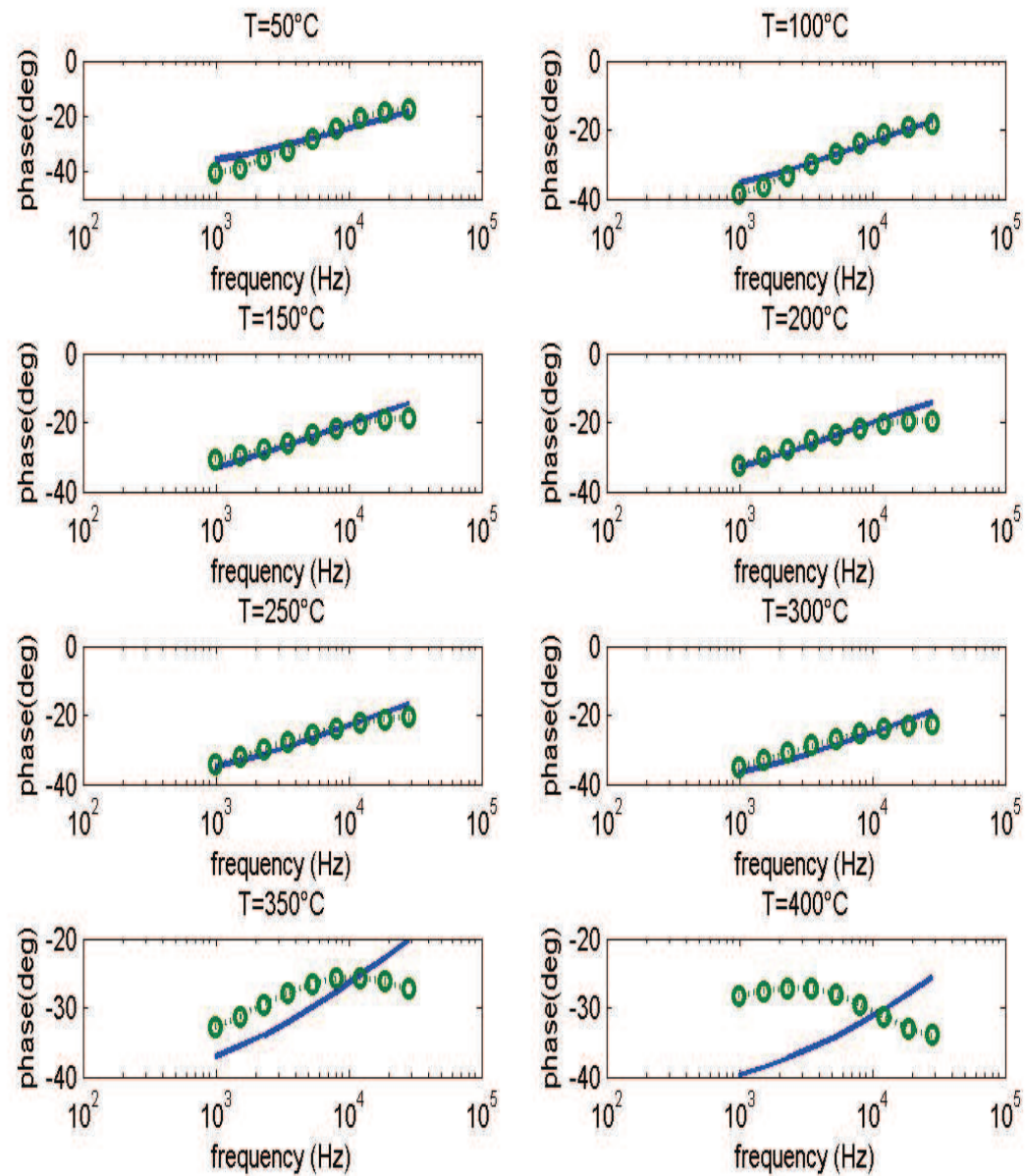
Phase expérimentale MOTe275



Amplitude expérimentale MOTE296



Phase expérimentale MOTe296



Bibliographie

- [Abramowitz 65] Milton Abramowitz & Irene A. Stegun. Handbook of Mathematical Functions : with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. Dover Publications, 1965. [www](#)
- [Abry 96] P. Abry & F. Sellan. *The wavelet-based synthesis for the fractional Brownian motion*. Applied and Computational Harmonic Analysis, vol. 3, no. 4, pages 377–383, 1996.
- [Adachi 07] Sadao Adachi. *Lattice thermal conductivity of group-IV and III–V semiconductor alloys*. Journal of Applied Physics, vol. 102, no. 6, page 063502, 2007. [www](#)
- [Adiga 07] S.P. Adiga, P. Zapol & L.a. Curtiss. *Structure and Morphology of Hydroxylated Amorphous Alumina Surfaces*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 20, pages 7422–7429, May 2007. [www](#)
- [Afanas'ev 02] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, B. J. Mrstik & C. Zhao. *Impact of annealing-induced compaction on electronic properties of atomic-layer-deposited Al₂O₃*. Applied Physics Letters, vol. 81, no. 9, page 1678, 2002. [www](#)
- [AKAHAMA 92] Y AKAHAMA, M KOBAYASHI & H KAWAMURA. *Pressure-induced superconductivity and phase transition in selenium and tellurium*. Solid State Communications, vol. 84, no. 8, pages 803–806, November 1992. [www](#)
- [Akola 08a] J. Akola & R. Jones. *Binary Alloys of Ge and Te : Order, Voids, and the Eutectic Composition*. Physical Review Letters, vol. 100, no. 20, pages 21–24, May 2008. [www](#)
- [Akola 08b] J. Akola & R O Jones. *Density functional study of amorphous, liquid and crystalline Ge₂Sb₂Te₅ : homopolar bonds and/or AB alternation ?* Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 20, no. 46, page 465103, November 2008. [www](#)
- [Akola 11] J. Akola, J. Larrucea & R. Jones. *Polymorphism in phase-change materials : melt-quenched and as-deposited amorphous structures in Ge₂Sb₂Te₅ from density functional calculations*. Physical Review B, vol. 83, no. 9, pages 1–7, March 2011. [www](#)

- [Alberici 04] S Alberici, R Zonca & B Pashmakov. *Ti diffusion in chalcogenides : a ToF-SIMS depth profile characterization approach*. Applied Surface Science, vol. 231-232, pages 821–825, 2004.
- [Amirkhanov 57] K. I. Amirkhanov, G. B. Bagduev & M. A. Kazhlaev. *Thermal Conductivity of Tellurium*. Soviet Physics Doklady, vol. 2, page 556, 1957.
- [Andersson 05] Jon Martin Andersson. *Controlling the Formation and Stability of Alumina Phases*. PhD thesis, Linkoping University, 2005.
- [Ashcroft 02] W. N. Ashcroft & David Mermin. Physique des solides. 2002.
- [Bakardjieva 05] V Bakardjieva, G Beshkov, P Vitanov, Z Alexieva & New Energy Sources. *Effect of rapid thermal annealing on the properties of μ PCVD and PECVD silicone nitride thin films*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 7, no. 1, pages 377 – 380, 2005.
- [Bakrim 10] Hassan Bakrim. *Etude des transitions de Peierls dans les système unidimensionnels et quasi-unidimensionnels*. PhD thesis, Université de Sherbrooke Canada, 2010. [www](#)
- [Balakshii 08] V. I. Balakshii, V. B. Voloshinov, G. a. Knyazev & L. a. Kulakova. *Investigation into the acoustooptic properties of tellurium crystals by anisotropic diffraction of light*. Technical Physics, vol. 53, no. 10, pages 1336–1343, October 2008. [www](#)
- [Baldi 04] Livio Baldi, Roberto Bez, Bernard Bechevet, Claude Chappert, Jos van Haaren, Yves Samson & David Wright. *IMST White Book*. Rapport technique, 2004.
- [Baldi 06] L. Baldi & Roberto Bez. *The scaling challenges of CMOS and the impact on high-density non-volatile memories*. Microsystem Technologies, vol. 13, no. 2, pages 133–138, May 2006. [www](#)
- [Barlow 04] D. Barlow. *Electrical conductivity of tellurium in the liquid state*. Physical Review B, vol. 69, no. 19, pages 2–5, May 2004. [www](#)
- [Battaglia 06] J.-L. Battaglia, Andrzej Kusiak, M Bamford & J Batsale. *Photothermal radiometric characterization of a thin deposit using a linear swept-frequency heat flux waveform*. International Journal of Thermal Sciences, vol. 45, no. 11, pages 1035–1044, November 2006. [www](#)
- [Battaglia 07] J.-L. Battaglia & Andrzej Kusiak. *Thermophysical Characterization of a CuO thin deposit*. International Journal of Thermophysics, vol. 28, pages 1563–1577, 2007.
- [Battaglia 10a] J.-L. Battaglia, Andrea Cappella, Enrico Varesi, Vincent Schick, Andrzej Kusiak, Claudia Wiemer, Massimo Longo, Andrea Gotti

- & Bruno Hay. *Temperature-dependent thermal characterization of Ge 2 Sb 2 Te 5 and related interfaces by the photothermal radiometry technique*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 214, page 012102, March 2010. [www](#)
- [Battaglia 10b] J.-L. Battaglia, Andrzej Kusiak, V. Schick, Andrea Cappella, C. Wiemer, M. Longo & E. Varesi. *Thermal characterization of the SiO₂-Ge₂Sb₂Te₅ interface from room temperature up to 400 °C*. Journal of Applied Physics, vol. 107, no. 4, page 044314, 2010. [www](#)
- [Benguigui 66] L. Benguigui. *Conductivité thermique du Tellure liquide entre 740 et 900 K*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, vol. 5, no. 3, pages 171–177, 1966. [www](#)
- [Bernstein 02] Joel Bernstein. *Polymorphism in Molecular Crystals*. Oxford University Press, hardback edition, 2002. [www](#)
- [Bez 08] Roberto Bez, R.J. Gleixner, Fabio Pellizzer, Agostino Pirovano & Greg Atwood. *16. Phase Change Memory Cell Concepts and Designs*. Phase Change Materials : Science and Applications, page 355, 2008. [www](#)
- [Bez 09] R Bez. *Phase Change Memory : State-of-the-art and Perspective*. In LETI Annual Review, 2009.
- [Bhushan 92] B Bhushan & A Majumdar. *Elastic-plastic contact model for bifractal surfaces*. Wear, vol. 153, no. 1, pages 53–64, March 1992. [www](#)
- [Bodzenta 99] Jerzy Bodzenta. *Influence of Order–Disorder Transition on Thermal Conductivity of Solids*. Chaos, Solitons & Fractals, vol. 10, no. 12, pages 2087–2098, December 1999. [www](#)
- [Boolchand 08] Punit Boolchand, Matthieu Micoulaut & Ping Chen. *3. Nature of Glasses*. In Phase Change Materials : Science and Applications, page 39. Springer Verlag, 2008. [www](#)
- [Bouad 03] N Bouad. *Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed PbTe*. Journal of Solid State Chemistry, vol. 173, no. 1, pages 189–195, June 2003. [www](#)
- [Braga 06] Dario Braga & Fabrizia Grepioni. *Making Crystals by Design*. Wiley-VCH, Weinheim, hardcover edition, 2006. [www](#)
- [Brahim 10] S Brahim, J L Bodnar & P Grossel. *Thermal diffusivity measurement by photothermal radiometry under random excitation and parametric analysis*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 214, 2010.

- [Breitwisch 08] M.J. Breitwisch. *Phase Change Random Access Memory Integration*. Phase Change Materials : Science and Applications, no. 17, page 381, 2008. [www](#)
- [Brevet 06] Aude Brevet. *Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2006.
- [Cabane 71] B. Cabane & J. Friedel. *Local order in liquid tellurium*. Journal de Physique, vol. 32, no. 1, pages 73–84, 1971. [www](#)
- [Cahill 89] D.G. Cahill & R.O. Pohl. *Heat flow and lattice vibrations in glasses*. Solid State Communications, vol. 70, no. 10, pages 927–930, 1989. [www](#)
- [Cahill 98] D.G. Cahill & S. M. Lee. *Thermal conductivity of k -Al₂O₃ and a -Al₂O₃ wear-resistant coatings*. Journal of Applied Physics, vol. 83, no. 11, pages 5783–5786, 1998. [www](#)
- [Cahill 03] D.G. Cahill, Wayne K. Ford, Kenneth E. Goodson, Gerald D. Mahan, Arun Majumdar, Humphrey J. Maris, Roberto Merlin & Simon R. Phillpot. *Nanoscale thermal transport*. Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 2, page 793, 2003. [www](#)
- [Cai 10] An Cai, Li-ping Yang, Jiang-ping Chen, Tong-geng Xi, Shi-gang Xin & Wei Wu. *Thermal Conductivity of Anodic Alumina Film at (220 to 480) K by Laser Flash Technique*. Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 55, no. 11, pages 4840–4843, November 2010. [www](#)
- [Carniglia 02] CK Carniglia & DG Jensen. *Single-layer model for surface roughness*. Applied optics, vol. 41, no. 16, pages 3167–3171, 2002. [www](#)
- [Chang 04] Y Chang. *Surface preparation and post thermal treatment effects on interface properties of thin Al₂O₃ films deposited by ALD*. Microelectronic Engineering, vol. 72, no. 1-4, pages 326–331, April 2004. [www](#)
- [Chebli 01] K Chebli, JM Saiter, J Grenet, A Hamou & G Saffarini. *Strong-fragile glass forming liquid concept applied to GeTe chalcogenide glasses*. Physica B : Condensed Matter, vol. 304, no. 1-4, pages 228–236, 2001. [www](#)
- [Chen 86] M. Chen, K. A. Rubin & R. W. Barton. *Compound materials for reversible, phase-change optical data storage*. Applied Physics Letters, vol. 49, no. 9, page 502, 1986. [www](#)
- [Chen 01] J Chen. *Thermal stability of Cu/TiN and Cu/Ti/TiN metalizations on silicon*. Thin Solid Films, vol. 396, no. 1-2, pages 205–209, September 2001. [www](#)

- [Chen 09] Yi-chou Chen. *Phase Change Materials*. Memory, 2009. [www](#)
- [Chong 11] Ron Amaral Chong & Leonel Ho. *Surface Roughness*. Rapport technique 3, June 2011. [www](#)
- [Choy 03] KL Choy. *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, vol. 48, pages 57–170, 2003. [www](#)
- [Clauset 09] Aaron Clauset, Cosma Rohilla Shalizi & M. E. J. Newman. *Power-Law Distributions in Empirical Data*. SIAM Review, vol. 51, no. 4, page 661, November 2009. [www](#)
- [Cooper 71] W. Charles Cooper. Tellurium. Van Nostrand Reinhold Company, 1971.
- [Cowan 61] R D Cowan. *Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures*. Journal of Applied Physics, vol. 32, pages 1363–1370, 1961.
- [Cutler 62] M. Cutler & C. E. Mallon. *Thermoelectric Study of Liquid Semiconductor Solutions of Tellurium and Selenium*. The Journal of Chemical Physics, vol. 37, no. 11, page 2677, 1962. [www](#)
- [D. Borca Tasciuc 05] D. Borca Tasciuc & G. Chen. *Anisotropic thermal properties of nanochanneled alumina templates*. Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 8, page 084303, 2005. [www](#)
- [Davies 79] B Davies & B Martin. *Numerical inversion of the laplace transform : a survey and comparison of methods*. Journal of Computational Physics, vol. 33, pages 1–32, 1979.
- [Davydov 95] AV Davydov & MH Rand. *Review of heat capacity data for tellurium*. Calphad, vol. 19, no. 3, pages 375–387, 1995. [www](#)
- [de Faoite 11] D. de Faoite, D.J. Browne, F.R. Chang-Diaz & K.T. Stanton. *A review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics*. Journal of Materials Science, pages 1–25, December 2011. [www](#)
- [de Hoog 82] F R de Hoog, J H Knight & A N Stokes. *An Improved Method for Numerical Inversion of Laplace Transforms*. SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing, vol. 3, 1982.
- [De Panfilis 99] S De Panfilis, a Filipponi & C Meneghini. *Local structure in crystalline and liquid tellurium probed by X-ray absorption spectroscopy*. Journal of synchrotron radiation, vol. 6, no. Pt 3, pages 549–51, May 1999. [www](#)
- [Deaton 65] BC Deaton & FA Blum. *Properties of the group VI B elements under pressure. II. Semiconductor-to-metal transition of tellurium*. Physical Review, vol. 137, no. 5A, page A1131, 1965. [www](#)

- [Degiovanni 77] A Degiovanni. *Diffusivité et méthode flash*. Revue Générale de Thermique, vol. 185, pages 420–441, 1977.
- [Den Iseger 06] Peter Den Iseger. *Numerical Transform Inversion Using Gaussian Quadrature*. Probab. Eng. Inf. Sci., vol. 20, pages 1–44, 2006.
- [Dronskowski 05] Richard Dronskowski. Computational Chemistry of Solid State Materials. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. [www](#)
- [Duffy 93] D G Duffy. *On the Numerical Inversion of Laplace Transforms : Comparison of Three New Methods on Characteristic Problems from Applications*. ACM Transactions on Mathematical Software, vol. 19, 1993.
- [Epstein 57] AS Epstein, H. Fritzsche & K. Lark-Horovitz. *Electrical Properties of Tellurium at the Melting Point and in the Liquid State*. Physical Review, vol. 107, no. 2, page 412, 1957. [www](#)
- [FALLICA 09] Roberto FALLICA, J.-L. Battaglia, S.Cocco, C Monguzzi, A Teren, C Wiemer, E Varesi & M. Fanciulli. *Thermal and electrical characterization of materials for phase-change memory cells*. Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 54, pages 1701–1969, 2009.
- [Feinleib 71] J. Feinleib. *RAPID REVERSIBLE LIGHT-INDUCED CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS*. Applied Physics Letters, vol. 18, no. 6, page 254, March 1971. [www](#)
- [Feng 06] J. Feng, Y. Zhang, B. Qiao, Y. Cai, Y. Lin, T. Tang, B. Cai, B. Chen & Jie Feng et al. *Characteristics of Si-Sb-Te Films for Phase Change Memory*. Materials Research, vol. 918, pages 6–11, 2006. [www](#)
- [Flandrin 89] P. Flandrin. *On the spectrum of fractional Brownian motions*. Information Theory, IEEE Transactions on, vol. 35, no. 1, pages 197–199, 1989. [www](#)
- [Fossum 04] J. Fossum, H. Bergene, Alex Hansen, B. O'Rourke & G. Manificat. *Self-affine crossover length in a layered silicate deposit*. Physical Review E, vol. 69, no. 3, pages 2002–2005, March 2004. [www](#)
- [Fournier 01] D. Fournier, G Tessier & S Hole. *Quantitative thermal imaging by synchronous thermorefectance with optimized illumination wavelengths* ,. Applied Physics Letters, vol. 78, no. 16, pages 2267–2269, 2001.
- [Freeman 86] JJ Freeman & AC Anderson. *Thermal conductivity of amorphous solids*. Physical review. B, Condensed matter, vol. 34, no. 8, pages 5684–5690, 1986. [www](#)

- [Fudym 07] Olivier Fudym, C Pradere & Jean-Christophe Batsale. *An analytical two-temperature model for convection–diffusion in multi-layered systems : Application to the thermal characterization of microchannel reactors*. Chemical Engineering Science, vol. 62, no. 15, pages 4054–4064, August 2007. [www](#)
- [Fujimori 88] Susumu Fujimori, Shogo Yagi, Hiroki Yamazaki & Nobuhiro Funakoshi. *Crystallization process of Sb-Te alloy films for optical storage*. Journal of Applied Physics, vol. 64, no. 3, page 1000, August 1988. [www](#)
- [Fumagalli 09] Luca Fumagalli, Maddalena Binda, Inma Suarez Lopez, Dario Natali, Marco Sampietro, Sandro Ferrari, Luca Lamagna & Marco Fanciulli. *Multi layer structure for encapsulation of organic transistors*. Organic Electronics, vol. 10, no. 4, pages 692–695, July 2009. [www](#)
- [Gadelmawla 02] E Gadelmawla. *Roughness parameters*. Journal of Materials Processing Technology, vol. 123, no. 1, pages 133–145, April 2002. [www](#)
- [Garcia 99] S. Garcia & Y. Jarny. *Experimental Design Optimization and Thermophysical Parameter Estimation of Composite Materials Using Genetic Algorithms= Conception Optimale d’Expériences et Estimation de Paramètres Thermophysiques de Matériaux Composites par Algorithmes Génétiques*. PhD thesis, 1999. [www](#)
- [George 10] Steven M George. *Atomic layer deposition : an overview*. Chemical reviews, vol. 110, no. 1, pages 111–31, January 2010. [www](#)
- [Gervaise 00] C Gervaise. *Estimation des propriétés thermiques à l’échelle millimétrique par méthodes périodiques : Résolution du problème direct et du problème inverse*. International Journal of Thermal Sciences, vol. 39, no. 3, pages 422–432, March 2000. [www](#)
- [Ghoshtagore 67] R. N. Ghoshtagore. *Self-Diffusion in tellurium. Grain Boundary and Dislocation Effects*. Physical Review, vol. 155, no. 3, pages 603–611, 1967.
- [Goldstein] Michel L Goldstein, Steven A Morris & Gary G Yen. *Problems with Fitting to the Power-Law Distribution*. Nature, pages 3–6.
- [Goswami 73] A. Goswami & SM Ojha. *Semiconducting properties of tellurium films*. Thin Solid Films, vol. 16, no. 2, pages 187–197, 1973. [www](#)
- [Gouyet 92] J.F. Gouyet. *Physique et structures fractales*. Masson, 1992. [www](#)
- [Groner 04] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam & S. M. George. *Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition*. Chem. Mater., vol. 16, no. 4, pages 639–646, May 2004. [www](#)

- [Gutierrez 01] Gonzalo Gutierrez, Adrian Taga & Borje Johansson. *Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃*. Physical Review B, vol. 65, no. 1, pages 1–4, November 2001. [www](#)
- [Hafner 90] J. Hafner. *Structure of liquid tellurium : entangled, broken chains*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 2, page 1271, 1990. [www](#)
- [Hall 91] S. R. Hall, F. H. Allen & I. D. Brown. *The crystallographic information file (CIF) : a new standard archive file for crystallography*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, vol. 47, no. 6, pages 655–685, November 1991. [www](#)
- [Hattori 01] K Hattori, J Nakayama & H Matsuoka. *Wave scattering from a periodic random surface generated by a stationary binary sequence*. Waves in Random Media, vol. 11, no. 1, pages 1–20, January 2001. [www](#)
- [Haukka 07] Suvi Haukka & ASM Microchemistry. *ALD Technology—Present and Future Challenges*. Atomic layer deposition applications 2, vol. 3, no. 15, page 15, 2007. [www](#)
- [Helms 94] C.R. Helms & E.H. Poindexter. *The silicon-silicon dioxide system : Its microstructure and imperfections*. Reports on progress in physics, vol. 57, page 791, 1994. [www](#)
- [Herráez 06] Angel Herráez. *Biomolecules in the computer : Jmol to the rescue*. Biochemistry and molecular biology education : a bimonthly publication of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology, vol. 34, no. 4, pages 255–61, July 2006. [www](#)
- [Hillert 07] Mats Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge Univ Press, 2007. [www](#)
- [Hoang 04] Vo Hoang. *Molecular dynamics study on structure and properties of liquid and amorphous Al₂O₃*. Physical Review B, vol. 70, no. 13, pages 1–10, October 2004. [www](#)
- [Hoang 06a] V Van Hoang. *Temperature-induced phase transition in simulated amorphous Al₂O₃*. physica status solidi (b), vol. 243, no. 2, pages 416–423, February 2006. [www](#)
- [Hoang 06b] V Van Hoang. *Thermal hysteresis of a simulated Al₂O₃ system*. The European Physical Journal B, vol. 48, no. 4, pages 495–500, January 2006. [www](#)
- [Hoang 06c] Vo Van Hoang. *P HYSICAL J OURNAL Heating rate effects in simulated liquid Al₂O₃*. vol. 76, pages 69–76, 2006.
- [Hopkins 07] Patrick E. Hopkins, R. N. Salaway, R. J. Stevens & P. M. Norris. *Temperature-Dependent Thermal Boundary Conductance at*

- Al/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ interfaces.* International Journal of Thermophysics, vol. 28, no. 3, pages 947–957, August 2007. [www](#)
- [Horoi 01] Viorel Horoi. *L'influence de la géologie sur la karstification.* hydrogéologie karstique, Université Toulouse III, 2001. [www](#)
- [Hoyer] W. Hoyer, I. Kaban & T. Halm. *On the structure of liquid and amorphous Ge-Te.* uni-jena.de. [www](#)
- [Hunderi 80] O. Hunderi. *Optics of rough surfaces, discontinuous films and heterogeneous materials.* Surface Science, vol. 96, no. 1-3, pages 1–31, 1980. [www](#)
- [Hung 06] P Hung & L Vinh. *Local microstructure of liquid and amorphous Al₂O₃.* Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 352, no. 52-54, pages 5531–5540, December 2006. [www](#)
- [Hurst 51] HE Hurst. *Long-term storage capacity of reservoirs.* Trans. Amer. Soc. Civil Eng., vol. 116, pages 770–808, 1951. [www](#)
- [Ielmini 08] Daniele Ielmini. *14. Phase Change Memory Device Modeling.* Phase Change Materials : Science and Applications, page 299, 2008. [www](#)
- [Ikari 99] Tetsuo Ikari, Alex Salnick & Andreas Mandelis. *Theoretical and experimental aspects of three-dimensional infrared photothermal radiometry of semiconductors.* Journal of Applied Physics, vol. 85, no. 10, page 7392, 1999. [www](#)
- [Ikemoto 96] H Ikemoto, I Yamamoto, T Tsuzuki & H Endo. *The origin of the metallic nature for liquid Te.* Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 205-207, pages 347–351, October 1996. [www](#)
- [Jiunn-Jong 00] Wu Jiunn-Jong. *Characterization of fractal surfaces.* Wear, vol. 239, no. 1, pages 36–47, April 2000. [www](#)
- [Ju 99] Y. S. Ju & K. E. Goodson. *Process-dependent thermal transport properties of silicon-dioxide films deposited using low-pressure chemical vapor deposition.* Journal of Applied Physics, vol. 85, no. 10, page 7130, 1999. [www](#)
- [Kaban 08] I Kaban, J Steiner, B Beuneu & M A Webb. *It was more than 35 years ago when Feinleib.* pages 4–9, 2008.
- [Kalb 03] J Kalb, F Spaepen & M Wuttig. *Calorimetric measurements of phase transformations in thin films of amorphous Te alloys used for optical data storage.* Journal of Applied Physics, vol. 93, 2003.
- [Kalb 05] J Kalb, F Spaepen & M Wuttig. *Kinetics of crystal nucleation in undercooled droplets of Sb- and Te-based alloys used for phase change recording.* Journal of Applied Physics, vol. 98, 2005.

- [Kalpana 93] G Kalpana. *Band structure and superconductivity of BCC tellurium under pressure*. Physica B : Condensed Matter, vol. 191, no. 3-4, pages 287–292, September 1993. [www](#)
- [Kelley 99] CT Kelley. Iterative methods for optimization. SIAM Society for Industrial and Applied Mathematics Philadelphia, 1999. [www](#)
- [Kim 07] Woochul Kim & Robert Wang. *Nanostructuring expands thermal limits*. Nano Today, vol. 2, no. 1, pages 40–47, February 2007. [www](#)
- [KITA] Hideki KITA, Hideki HYUGA, Katsumi YOSHIDA, Kazuo OSUMI & Tateoki IIZUKA. *Enhancement of hydrophilic properties of alumina-based ceramics*. Nippon seramikkusu kyokai gakujutsu ronbunshi, vol. 114, no. 4, pages 347–350. [www](#)
- [Kolobov 04] Alexander V Kolobov, Paul Fons, Anatoly I Frenkel, Alexei L Ankudinov, Junji Tominaga & Tomoya Uruga. *Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media*. Nature Materials, vol. 3, no. October, pages 703–708, 2004.
- [Kolobov 09] Alexander V Kolobov, P Fons, M Krbal, R E Simpson, S Hosokawa, T Uruga, H Tanida & J Tominaga. *Liquid Ge₂Sb₂Te₅ studied by extended x-ray absorption*. Applied Physics Letter, vol. 95, no. May 2010, pages 2009–2011, 2009.
- [Koski 99] K Koski. *Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering*. Thin Solid Films, vol. 339, no. 1-2, pages 240–248, February 1999. [www](#)
- [Kosyakov 00] VI Kosyakov, VA Shestakov, LE Shelimova, FA Kuznetsov & VS Zemskov. *Topological characterization of the Ge-Sb-Te phase diagram*. Inorganic materials, vol. 36, no. 10, pages 1004–1017, 2000. [www](#)
- [Kubovy 76] A. Kubovy & M. Janda. *Effects of annealing on some transport properties of tellurium thin films*. Physica Status Solidi (a), vol. 37, no. 2, pages K127–K129, October 1976. [www](#)
- [Kusiak 06] Andrzej Kusiak, J.-L. Battaglia, S Gomez, J-P. Manaud & Y Lepetitcorps. *CuO thin film thermal conductivity and interface thermal resistance estimation*. EPJ Applied Physics, vol. 35, pages 17–27, 2006.
- [Lamagna 09] Luca Lamagna, Giovanna Scarel, Marco Fanciulli & G. Pavia. *Investigation of interfacial layer development between thin Al₂O₃ films grown using atomic layer deposition and Si(100), Ge(100), or GaAs(100)*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 27, no. 3, page 443, 2009. [www](#)

- [Lankhorst 05] M.H.R. Lankhorst, B.W. Ketelaars & RAM Wolters. *Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips*. Nature Materials, vol. 4, no. 4, pages 347–352, 2005. [www](#)
- [Lee 95] S.M. Lee, D.G. Cahill & T.H. Allen. *Thermal conductivity of sputtered oxide films*. Physical Review B, vol. 52, no. 1, page 253, 1995. [www](#)
- [Lee 04] Albert S. Lee, Nagarajan Rajagopalan, Maggie Le, Bok Heon Kim & Hichem M'Saad. *Development and Characterization of a PECVD Silicon Nitride for Damascene Applications*. Journal of The Electrochemical Society, vol. 151, no. 1, page F7, 2004. [www](#)
- [Lee 05] H Lee, B Lee & Z Zhang. *Modeling the radiative properties of semitransparent wafers with rough surfaces and thin-film coatings*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 93, no. 1-3, pages 185–194, June 2005. [www](#)
- [Lee 07] Choong-Ki Lee, Eunae Cho, Hyo-Sug Lee, Kwang Seol & Seungwu Han. *Comparative study of electronic structures and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods*. Physical Review B, vol. 76, no. 24, pages 1–7, December 2007. [www](#)
- [Lee 09] Sung Lee, Sun Park, Yoo Yi & Chi Ahn. *Structure of Amorphous Aluminum Oxide*. Physical Review Letters, vol. 103, no. 9, pages 4–7, August 2009. [www](#)
- [Legrain 06] Hughes Legrain. *Étude de l'influence de la rugosité sur l'écoulement de fluide dans les fissures rocheuses*. PhD thesis, Faculté Polytechnique de Mons, 2006.
- [Lencer 11] Dominic Lencer, Martin Salinga & Matthias Wuttig. *Design Rules for Phase-Change Materials in Data Storage Applications*. Advanced Materials, vol. 23, no. 18, pages 2030–2058, April 2011. [www](#)
- [Levin 98] I. Levin & D. Brandon. *Metastable alumina polymorphs : crystal structures and transition sequences*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, no. 8, pages 1995–2012, 1998. [www](#)
- [Li 05] C Li, C.H. Su, SL Lehoczký, RN Scripa, B Lin & H Ban. *Thermophysical properties of liquid Te : Density, electrical conductivity, and viscosity*. Journal of applied physics, vol. 97, page 083513, 2005. [www](#)
- [Lizarraga 11] Raquel Lizarraga, Erik Holmstrom, Stephen Parker & Corinne Arrouvel. *Structural characterization of amorphous alumina and*

- its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations.* Physical Review B, vol. 83, no. 9, pages 1–9, March 2011. [www](#)
- [Longo 08] M Longo, O Salicio, C Wiemer, R Fallica, A Molle, M Fanciulli, C Giesen, B Seitzinger, P K Baumann, M Heuken & S Rushworth. *Growth study of Ge_xSb_yTe_z deposited by MOCVD under nitrogen for non-volatile memory applications.* Journal of Crystal Growth, vol. 310, no. 23, pages 5053–5057, November 2008. [www](#)
- [Lyeo 06] Ho-Ki Lyeo, Bong-Sub Lee David G. Cahill, John R Abelson Frederick-Seitz, Min-Ho Kwon, Ki-Bum Kim, Stephen G Bishop, Byung ki Cheong, D.G. Cahill, Bong-sub Lee, John R Abelson & Byung-ki Cheong. *Thermal conductivity of phase-change material Ge₂Sb₂Te₅.* Applied Physics Letter, vol. 89, pages 6–8, 2006. [www](#)
- [Maeda 88] Yoshihito Maeda, Hisashi Andoh, Isao Ikuta & Hiroyuki Mine-mura. *Reversible phase-change optical data storage in InSbTe alloy films.* Journal of Applied Physics, vol. 64, no. 4, page 1715, August 1988. [www](#)
- [Maillet 00] Denis Maillet, Andre, Stephane, Batsale, Jean-Christophe & Alain DeGiovanni. Thermal quadrupoles : solving the heat equation through integral transforms. Hardcover edition, 2000. [www](#)
- [Maissel 70] Leon I. Maissel & Reinhard Glang. Handbook of Thin Film Technology. McGraw-Hill, New York, 1970. [www](#)
- [Majumdar] A Majumdar. *CHAPTER 8 MICROSCALE TRANSPORT PHENOMENA.* In Handbook of Heat Transfer, pages 1–26.
- [Majumdar 99] A Majumdar. *SCANNING THERMAL MICROSCOPY.* Annual Review of Materials Science, vol. 29, no. 1, pages 505–585, 1999.
- [Mandelbrot 03] Benoit B Mandelbrot & Michael Frame. *Fractals.* In Editor-in-Chief : Robert A Meyers, editeur, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), pages 185–207. Academic Press, New York, third edit edition, 2003. [www](#)
- [Mandelis 98] Andreas Mandelis. *Laser infrared photothermal radiometry of semiconductors : principles and applications to solid state electronics.* Solid-State Electronics, vol. 42, no. 1, pages 1–15, 1998. [www](#)
- [Mandelis 03] Andreas Mandelis, Jerias Batista & Derrick Shaughnessy. *Infrared photocarrier radiometry of semiconductors : Physical principles, quantitative depth profilometry, and scanning imaging of deep subsurface electronic defects.* Physical Review B, vol. 67, no. 20, page 205208, May 2003. [www](#)

- [Mandelis 06] Andreas Mandelis. *Photo-carrier radiometry of semiconductors : A novel powerful optoelectronic diffusion-wave technique for silicon process non-destructive evaluation*. NDT & E International, vol. 39, no. 3, pages 244–252, April 2006. [www](#)
- [Martinsons 98] C Martinsons. *Analyse de revêtement dur par radiometrie infrarouge photothermique : Estimation des propriétés thermiques par techniques inverses application à l'évaluation de l'adhérence*. PhD thesis, 1998.
- [Matsushita 85] Tatsuhiko Matsushita, Akio Suzuki, Masahiro Okuda, Jung Chul Rhee & Hiroyoshi Naito. *Reversible Optical Recording Media with Ga-Se-Te System*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 24, no. Part 2, No. 7, pages L504 LP – L506, 1985.
- [Matsushita 95] Tatsuhiko Matsushita, Akio Suzuki, Tomoki Nishiguchi, Keiji Shibata & Masahiro Okuda. *Phase-change optical recording films with AgInTe₂-Sb-Te system*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers & Short Notes & Review Papers, vol. 34, no. 2 A, pages 519–520, 1995. [www](#)
- [McMurdie 86] H McMurdie, M Morris, E Evans, B Paretzkin, W Wong-Ng, L Ettlinger & C Hubbard. *No Title*. Powder Diffr., vol. 1, pages 76–77, 1986.
- [Misawa 92] M. Misawa. *A short-chain model for local structure in liquid tellurium*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 4, page 9491, 1992. [www](#)
- [Miyazaki 01] Seiichi Miyazaki. *Photoemission study of energy-band alignments and gap-state density distributions for high-k gate dielectrics*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 19, no. 6, page 2212, November 2001. [www](#)
- [Momida 11] Hiroyoshi Momida, Seisuke Nigo, Giyuu Kido & Takahisa Ohno. *Effect of vacancy-type oxygen deficiency on electronic structure in amorphous alumina*. Applied Physics Letters, vol. 98, no. 4, page 042102, 2011. [www](#)
- [Morales-Sanchez 05] E Morales-Sanchez, E F Prokhorov, J Gonzalez-Hernandez & A Mendoza-Galvan. *Structural, electric and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe*. Thin Solid Films, vol. 471, pages 243–247, 2005.
- [Neale 70] R. G. Neale, D. L. Nelson & G. E. Moore. *Nonvolatile and Reprogrammable, the Read- Mostly Memory is Here*. Electronics, vol. 30, pages 56–60, 1970.

- [Nicolaidis 01] Lena Nicolaidis & Andreas Mandelis. *Methods for surface roughness elimination from thermal-wave frequency scans in thermally inhomogeneous solids*. Journal of Applied Physics, vol. 90, no. 3, page 1255, 2001. [www](#)
- [Niinistö 04] L. Niinistö. *Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition : An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials*. physica status solidi (a), vol. 201, no. 7, pages 1375–1375, May 2004. [www](#)
- [Nordal 79] E Nordal, O Kanstad, Per-Erik Nordal & Svein Otto Kanstad. *Photothermal-radiometry*. Physica Scripta, vol. 20, no. 5-6, pages 659–662, November 1979. [www](#)
- [Ogden 87] T Ogden, A Rathsam & J Gilchrist. *Thermal conductivity of thick anodic oxide coatings on aluminum*. Materials Letters, vol. 5, no. 3, pages 84–87, February 1987. [www](#)
- [Okada 84] Yasumasa Okada & Yozo Tokumaru. *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*. Journal of Applied Physics, vol. 56, no. 2, page 314, 1984. [www](#)
- [Okuyama 73] Katsuro Okuyama & Yasuji Kumagai. *Hall Mobility of Evaporated Tellurium Films*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 12, no. 12, pages 1884–1889, 1973. [www](#)
- [Ottogalli 04] F. Ottogalli, A Pirovano, F. Pellizzer, M Tosi, P. Zuliani, P. Bonetalli & R. Bez. *Phase-change memory technology for embedded applications*. In Solid-State Device Research conference, 2004. ESSDERC 2004. Proceeding of the 34th European, pages 293–296. IEEE, 2004. [www](#)
- [Ozkaplan 79] H. Ozkaplan, M. a. Dinno & M. Schwartz. *Structural dependence of the Seebeck effect of thin tellurium films*. Journal of Applied Physics, vol. 50, no. 3, page 1533, 1979. [www](#)
- [Pagès 99] O Pagès, Y Feutelais, J.R Didry, G Keller, H Jacquemin & B Legendre. *Phase change optical recording films based on Bi₂Te₃–Sb₂Te₃ alloys*. Materials Research Bulletin, vol. 34, no. 7, pages 1065–1077, May 1999. [www](#)
- [Paglia 05] Gianluca Paglia, Andrew Rohl, Craig Buckley & Julian Gale. *Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations : The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model*. Physical Review B, vol. 71, no. 22, pages 1–16, June 2005. [www](#)

- [Pailhes 12] J. Pailhes, C. Pradere, J.-L. Battaglia, J. Toutain, a. Kusiak, a.W. Aregba & J.-C. Batsale. *Thermal quadrupole method with internal heat sources*. International Journal of Thermal Sciences, vol. 53, pages 49–55, March 2012. [www](#)
- [Parthasarathy 88] G. Parthasarathy & W. Holzapfel. *High-pressure structural phase transitions in tellurium*. Physical Review B, vol. 37, no. 14, pages 8499–8501, May 1988. [www](#)
- [Pauline 90] S. Pauline, G. Subramoniam, S. Sankaralingam & R. Asokamani. *The electronic structure and superconductivity of tellurium at high pressure*. High Pressure Research, vol. 2, no. 4, pages 247–250, April 1990. [www](#)
- [Pavan 97] P. Pavan, R. Bez, P. Olivo & E. Zanoni. *Flash memory cells-an overview*. Proceedings of the IEEE, vol. 85, no. 8, pages 1248–1271, 1997. [www](#)
- [Peng 97] Peng, Cheng & Mansuripur. *Experimental and theoretical investigations of laser-induced crystallization and amorphization in phase-change optical recording media*. Journal of Applied Physics, vol. 82, pages 4183–4191, 1997.
- [Perevalov 10] T. V. Perevalov, V. a. Gritsenko & V. V. Kaichev. *Electronic structure of aluminum oxide : ab initio simulations of α and γ phases and comparison with experiment for amorphous films*. The European Physical Journal Applied Physics, vol. 52, no. 3, page 30501, November 2010. [www](#)
- [Perron 70] JC Perron. *Thermal conductivity of Selenium-Tellurium liquid alloys*. Physics Letters A, vol. 32, no. 3, pages 169–170, 1970. [www](#)
- [Piccirillo 90] A Piccirillo & A L Gobbi. *Physical-Electrical Properties of Silicon Nitride Deposited by PECVD on I II-V Semiconductors*. Journal of the Electrochemical Society, vol. 137, 1990.
- [Pirovano 05] a. Pirovano, F. Pellizzer, A. Redaelli, I. Tortorelli, E. Varesi, F. Ottogalli, M. Tosi, P. Besana, R. Cecchini, R. Piva, M. Magistretti, M. Scaravaggi, G. Mazzone, P. Petruzza, F. Bedeschi, T. Marangon, A. Modelli, D. Ielmini, A.L. Lacaita & R. Bez. *Microtrench phase-change memory cell engineering and optimization*. Proceedings of 35th European Solid-State Device Research Conference, 2005. ESSDERC 2005., pages 313–316, 2005. [www](#)
- [Pohl 06] R.O. Pohl. *Lattice vibrations of glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 352, no. 32-35, pages 3363–3367, September 2006. [www](#)

- [Prokhorenko 75] V Ya Prokhorenko. *Electric conductivity and atomic dynamics in liquid metals*. Soviet Physics Uspekhi, vol. 18, no. 3, pages 251–257, March 1975. [www](#)
- [Prokhorenko 82] V. Ya. Prokhorenko, B. I. Sokolovskii & V. A. Alekseev. *Semiconductor-Metal Transition in Liquid Tellurium*. Physica Status Solidi (b), vol. 113, page 453, 1982.
- [Pulker 99] H.K. Pulker. *Coatings on Glass (Second Edition)*. In Coatings on Glass (Second Edition), page 548. Elsevier, Amsterdam, 1999. [www](#)
- [Quek 05] Sung Quek, Darryl Almond, Luke Nelson & Tim Barden. *A novel and robust thermal wave signal reconstruction technique for defect detection in lock-in thermography*. Measurement Science and Technology, vol. 16, no. 5, pages 1223–1233, May 2005. [www](#)
- [Raoux 09] S Raoux & M Wuttig. Phase Change Materials : Science and Applications. Springer, 2009.
- [Raty 02] J. Raty, V. Godlevsky, J. Gaspard, C. Bichara, M. Bionducci, R. Bellissent, R. Céolin, James Chelikowsky & Ph. Ghosez. *Local structure of liquid GeTe via neutron scattering and ab initio simulations*. Physical Review B, vol. 65, no. 11, pages 1–10, February 2002. [www](#)
- [Reichel 08] F. Reichel, L. P. H. Jeurgens, G. Richter & E. J. Mittemeijer. *Amorphous versus crystalline state for ultrathin Al₂O₃ overgrowths on Al substrates*. Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 9, page 093515, 2008. [www](#)
- [Reifenberg 07] J.P. Reifenberg, Matthew A Panzerand, SangBum Kim, Aaron M Gibby, Yuan Zhang, Simon Wong, H.-S. Philip Wong, Eric Pop & Kenneth E. Goodson. *Thickness and stoichiometry dependence of the thermal conductivity of GeSbTe films*. Applied Physics Letter, vol. 91, 2007.
- [Reifenberg 08] J.P. Reifenberg, D L Kencke & K.E.Goodson. *The Impact of Thermal Boundary Resistance in Phase-Change Memory Devices*. IEEE Electron Device Letters, vol. 29, pages 1112–1114, 2008. [www](#)
- [Reifenberg 10] J.P. Reifenberg, K.W. Chang & M.A. Panzer. *Thermal boundary resistance measurements for phase-change memory devices*. IEEE Electron Device Letters, vol. 31, no. 1, pages 56–58, 2010. [www](#)
- [Rokhorenko 82] V. Yaw. Rokhorenko, B. I. Sokolovskii, V. A. Alekseev, A. S. Basin, S. V. Stankus & V. M. Sklyarchuk. *The Semiconduc-*

- tor—Metal Transition in Liquid Tellurium*. *physica status solidi* (b), vol. 113, no. 2, pages 453–458, October 1982. [www](#)
- [Sampath 85] S. Sampath & K.V. Ramanaiah. *Electrical, electromechanical and thermal properties of thin tellurium films*. *Bulletin of Materials Science*, vol. 7, no. 1, pages 63–69, 1985. [www](#)
- [Sankara Raman 95] S. Sankara Raman, V. P. N. Nampoore, C. P. G. Vallabhan, G. Ambadas & S. Sugunan. *Photoacoustic study of the effect of degassing temperature on thermal diffusivity of hydroxyl loaded alumina*. *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 20, page 2939, 1995. [www](#)
- [Santamore 02] D Santamore. *Effect of surface roughness on phonon thermal conductance in the quantum limit*. *Physica B : Condensed Matter*, vol. 316–317, no. 1, pages 389–392, May 2002. [www](#)
- [Schick 10] V Schick, J.-L. Battaglia, Andrzej Kusiak & Rossignol C. *Caractérisation thermique d’une couche de Ge₂Sb₂Te₅ en fonction de la température dans une expérience pompe-sonde résolue en temps*. In *Congrès Français de Thermique*, 2010.
- [Schick 11] Vincent Schick. *Caractérisation d’une mémoire à changement de phase. Mesure de propriétés thermiques de couches minces à haute température*. PhD thesis, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, 2011.
- [Shackelford 01] James F Shackelford & William Alexander. *CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition*. CRC Press, 2001.
- [Shea 06] J.J. Shea. *Springer handbook of condensed matter and materials data [Book Review]*, volume 22. September 2006. [www](#)
- [Sheldrick 97] William S. Sheldrick, Michael Wachhold, Stephane Jobic, Raymond Brec & Enric Canadell. *New low-dimensional solids : Tellurium-rich alkali metal tellurides*. *Advanced Materials*, vol. 9, no. 8, pages 669–675, July 1997. [www](#)
- [Simonsen 98] Ingve Simonsen, Alex Hansen & Olav Magnar Nes. *Determination of the Hurst exponent by use of wavelet transforms*. *Physical Review E*, vol. 58, no. 3, pages 2779–2787, 1998.
- [Simonsen 01] I Simonsen, D Vandembroucq & S Roux. *Electromagnetic wave scattering from conducting self-affine surfaces : an analytic and numerical study*. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, image science, and vision*, vol. 18, no. 5, pages 1101–11, May 2001. [www](#)

- [Simonsen 10] I. Simonsen. *Optics of surface disordered systems*. The European Physical Journal Special Topics, vol. 181, no. 1, pages 1–103, June 2010. [www](#)
- [Smith 74] A. W. Smith. *Injection Laser Writing on Chalcogenide Films*. Applied Optics, vol. 13, no. 4, page 795, April 1974. [www](#)
- [Smrcok 06] Lubomír Smrcok, Vratislav Langer & Jan Krestan. *Gamma-alumina : a single-crystal X-ray diffraction study*. Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications, vol. 62, no. Pt 9, pages i83–4, September 2006. [www](#)
- [Stark 93] I Stark, M Stordeur & F Syrowatka. *Thermal conductivity of thin amorphous alumina films*. Thin Solid Films, vol. 226, no. 1, pages 185–190, April 1993. [www](#)
- [Stehfest 70] H Stehfest. *Algorithm 368 : numerical inversion of Laplace transforms*. Communication of the ACM, vol. 13, 1970.
- [Stevens 07] R J Stevens, L V Zhigilei & P M Norris. *Effects of temperature and disorder on thermal boundary conductance at solid-solid interfaces : Nonequilibrium molecular dynamics simulations*. International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 50, pages 3977–3989, 2007.
- [Stoica 00] M Stoica. *Protonic conductivity of Pt/Al₂O₃ in hydrogen- and water-containing atmospheres*. Applied Surface Science, vol. 153, no. 4, pages 218–222, January 2000. [www](#)
- [Su-Yuan 08] Bai Su-Yuan, Tang Zhen-An, Huang Zheng-Xing, Yu Jun & Wang Jia-Qi. *Thermal Conductivity Measurement of Submicron-Thick Aluminium Oxide Thin Films by a Transient Thermo-Reflectance Technique*. Chinese Physics Letters, vol. 25, no. 2, pages 593–596, February 2008. [www](#)
- [Sunami 70] Hideo Sunami. *Stress and Thermal-Expansion Coefficient of Chemical-Vapor-Deposited Glass Films*. Journal of Applied Physics, vol. 41, no. 13, page 5115, 1970. [www](#)
- [Suni 06] Tommi Suni. *Direct wafer bonding for MEMS and microelectronics*. VTT PUBLICATIONS, page 140, 2006. [www](#)
- [Sunil Kumar 03] S. Sunil Kumar & K. Ramamurthi. *Influence of Flatness and Waviness of Rough Surfaces on Surface Contact Conductance*. Journal of Heat Transfer, vol. 125, no. 3, page 394, 2003. [www](#)
- [Sylvain 05] M Sylvain. *Diffuse reflection by rough surfaces : an introduction*. Comptes Rendus Physique, vol. 6, no. 6, pages 663–674, July 2005. [www](#)

- [Terao 85] Motoyasu Terao, Tetsuya Nishida, Yasushi Miyauchi, Takeshi Nakao, Toshimitsu Kaku, Shinkichi Horigome, Masahiro Ojima, Yoshito Tsunoda, Yutaka Sugita & Kasuhiro Ohta. *Sn-Te-Se PHASE CHANGE RECORDING FILM FOR OPTICAL DISKS*. In Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, volume 529, pages 46–50, 1985. [www](#)
- [Tsuchiya 85] Y. Tsuchiya & EFW Seymour. *Thermodynamic properties and structural inhomogeneity of liquid tellurium*. Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 18, page 4721, 1985. [www](#)
- [Tsuchiya 91] Y. Tsuchiya. *Thermodynamic evidence for a structural transition of liquid Te in the supercooled region*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 3, page 3163, 1991. [www](#)
- [van der Poel 86] C. J. van der Poel, D. J. Gravesteijn, W. G. V. M. Rippens, H. T. L. P. Stockx & C. M. J. van Uijen. *Phase-change optical recording in TeSeSb alloys*. Journal of Applied Physics, vol. 59, no. 6, page 1819, March 1986. [www](#)
- [Vandembroucq 95] D Vandembroucq, A. C Boccara & S Roux. *Hyperdiffusion from Rough Surfaces*. Europhysics Letters (EPL), vol. 30, no. 4, pages 209–214, May 1995. [www](#)
- [Vandembroucq 97a] Damien Vandembroucq. *Harmonic field distribution on self-affine surfaces*. Europhysics Letters (EPL), vol. 37, no. 8, pages 523–528, 1997.
- [Vandembroucq 97b] Damien Vandembroucq & Stéphane Roux. *Conformal mapping on rough boundaries. I. Applications to harmonic problems*. Physical Review E, vol. 55, no. 5, pages 6171–6185, May 1997. [www](#)
- [Vashishta 08] Priya Vashishta. *Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina*. Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 8, page 083504, 2008. [www](#)
- [Ventosa 09] C. Ventosa, C. Morales, L. Libralesso, F. Fournel, a. M. Papon, D. Lafond, H. Moriceau, J. D. Penot & F. Rieutord. *Mechanism of Thermal Silicon Oxide Direct Wafer Bonding*. Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 12, no. 10, page H373, 2009. [www](#)
- [Walther 01] H. G. Walther. *Photothermal inspection of rough steel surfaces*. Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 5, page 2939, 2001. [www](#)
- [Walther 02] H. G. Walther. *Surface roughness influence on photothermal radiometry*. Applied Surface Science, vol. 193, no. 1-4, pages 156–166, June 2002. [www](#)
- [Walther 03] H. G. Walther. *Influence of surface roughness on photothermal depth profiling (invited)*. Review of Scientific Instruments, vol. 74, no. 1, page 358, 2003. [www](#)

- [Wamwangi 04] D. Wamwangi. *Identifying Au-based Te alloys for optical data storage*. Journal of Applied Physics, vol. 95, no. 12, page 7567, June 2004. [www](#)
- [Wang 01] Lan Wang, Zhicheng Tan, Shuanghe Meng, Dongbai Liang & Guanghai Li. *Enhancement of molar heat capacity of nanostructured Al₂O₃*. Journal of Nanoparticle Research, vol. 3, no. 5, pages 483–487, 2001. [www](#)
- [Warnick 01] Karl Warnick & Weng Chew. *Numerical simulation methods for rough surface scattering*. Waves in Random Media, vol. 11, no. 1, pages 1–30, January 2001. [www](#)
- [Wiemer 04] C Wiemer, Sandro Ferrari, M. Fanciulli, G Pavia & L Lutterotti. *Combining grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectivity for the evaluation of the structural evolution of HfO₂ thin films with annealing*. Thin Solid Films, vol. 450, pages 134–137, 2004.
- [Wilson 05] C. a. Wilson, R. K. Grubbs & S. M. George. *Nucleation and Growth during Al₂O₃ Atomic Layer Deposition on Polymers*. Chemistry of Materials, vol. 17, no. 23, pages 5625–5634, November 2005. [www](#)
- [Wong 10] H.-S. Philip Wong, Simone Raoux, SangBum Kim, Jiale Liang, John P. Reifenberg & Bipin Rajendran. *Phase Change Memory*. IEEE Proceedings, vol. 98, no. 12, pages 2201–2227, April 2010.
- [Wuttig 05] M Wuttig. *Towards a universal memory?* Nature Materials, vol. 4, pages 265–266, 2005.
- [Wuttig 07] Matthias Wuttig & Noboru Yamada. *Phase-change materials for rewriteable data storage*. Nat Mater, vol. 6, no. 11, pages 824–832, November 2007. [www](#)
- [Wyckoff 63] R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures. John Wiley and Sons, 1963.
- [Yamada 91] Noboru Yamada, Eiji Ohno, Kenichi Nishiuchi, Nobuo Akahira, Masatoshi Takao & E Ohnoand K Nishiuchi. *Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory*. Journal of Applied Physics, vol. 69, no. 5, page 2849, March 1991. [www](#)
- [Yamane 02] Tsuneyuki Yamane, Naoto Nagai, Shin-ichiro Katayama & Minoru Todoki. *Measurement of thermal conductivity of silicon dioxide thin films using a 3ω method*. Journal of Applied Physics, vol. 91, no. 12, page 9772, 2002. [www](#)
- [Zhao 06] G. Zhao, C. S. Liu, Y. N. Wu, E. G. Jia & Z. G. Zhu. *Ab initio molecular dynamics simulations on structural change of liquid eu-*

- tectic alloy Ge₁₅Te₈₅ from 573 to 1073 K.* Physical Review B, vol. 74, no. 18, page 184202, November 2006. [www](#)
- [Zhao 09] G. Zhao & Y. Wu. *Negative thermal expansion coefficient in supercooled liquid Te.* Physical Review B, vol. 79, no. 18, pages 1–5, May 2009. [www](#)
- [Zhou 01] G. Zhou. *Materials aspects in phase change optical recording.* Materials Science and Engineering, vol. 304, pages 73–80, 2001.
- [Zhu 09] Qunzhi Zhu, Hyunjin Lee & Zhuomin M. Zhang. *Radiative properties of materials with surface scattering or volume scattering : A review.* Frontiers of Energy and Power Engineering in China, vol. 3, no. 1, pages 60–79, March 2009. [www](#)
- [Zink 04] B.L. Zink & F. Hellman. *Specific heat and thermal conductivity of low-stress amorphous Si–N membranes.* Solid State Communications, vol. 129, no. 3, pages 199–204, January 2004. [www](#)

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé en partie au laboratoire TREFLE (TRansferts Écoulements Fluides Énergétique) de l'Institut de Mécanique de l'Université de Bordeaux 1 (I2M) et en partie au Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, LNE, de Paris (site de Trappes). A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer au moins une partie de tous ceux que par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Jean-Luc Battaglia ainsi que mon responsable d'entreprise Bruno Hay pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet, pour tous leurs conseils et remarques constructives et leur disponibilité. Je remercie également mon co-encadrant de thèse Andrzej Kusiak pour son aide et ses conseils avisés.

Je remercie beaucoup Monsieur Olivier Fudym et Monsieur Mihai Chirtoc pour avoir accepté le rôle de rapporteurs de ce manuscrit, je leur suis très reconnaissant de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du texte. Au même titre je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie Madame Claudia Wiemer et Monsieur Massimo Longo, chercheurs du Laboratoire MDM de Milano pour m'avoir accueilli quelques fois dans leur laboratoire et surtout pour tous les conseils précieux qui m'ont donné pendant ces trois ans et tous les moyens mis à ma disposition pour mener à bien ce travail. En particulier je remercie Claudia pour avoir réalisé les mesures XRD et XRR présentés dans ce manuscrit et pour m'avoir appris à les interpréter et Massimo pour avoir magistralement réalisé les dépôts des hémisphères par technique MOCVD et en général pour les magnifiques images MEB des échantillons. Toujours en restant au laboratoire MDM je voudrais remercier Grazia Tallarida pour les images AFM, Luca Lamagna pour les dépôts ALD et Mario Alia pour les dépôts EBPVD.

Je voudrais remercier tous les membres du département matériaux du LNE pour leurs aides à la réalisation du banc PTR, en particulier Vincent Scoarnec pour tous ses conseils

concernant le montage des systèmes optique conjugués, Nolween Florence et Guillaume Davée pour leurs aide dans le montage du banc expérimental et pour sa « mise en service ». Olivier Enouf pour avoir adapté l'interface de contrôle labview du banc PTR.

De façon générale, je remercie tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mes séjours aux laboratoires listés en precedence. Par leur gentillesse, leur sympathie et leur bonne humeur ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible. En particulier je remercie Marie Duquesne et Alexandre Godin pour tous l'aide qui mon donné soit du point de vue scientifique que humaine. Je remercie Vincent Schick, ancien collègue d'équipe, qui a beaucoup contribué à la réalisation et optimisation du banc PTR du laboratoire TREFLE et donc qui a beaucoup contribué à poser les bases sur lesquelles mon travail de thèse repose.

En fin et absolument pas pour dernière je voudrais remercier mon épouse : Carolina Garcia Darras, pour tout l'amour qui m'a donné pendant les moments difficiles de nos rédactions de thèses, amour qui m'a permis d'arriver jusqu'ici. Je souhaite lui dédier ce manuscrit pour la remercier de toutes les journées merveilleuses passées ensemble et pour son soutien affectif indéfectible.

... à ma femme Carolina.