

Microscopie thermique quantitative en régime modulé appliquée à la caractérisation de changements de phase induits par une élévation de la température de l'échantillon.

J. Stéphane ANTONIOW¹, J.-François HENRY¹, Mihai CHIRTOC¹ et Patrice DOLE²

¹Laboratoire de Thermophysique, GRESPI EA 4301, Université de Reims Champagne-Ardenne URCA, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

²CPB-UMR FARE, L'Institut National de la Recherche Agronomique INRA, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

*(auteur correspondant : jf.henry@univ-reims.fr)

Résumé - Nous avons développé une modélisation thermique de la réponse du "fil chaud" en régime périodique basée sur l'utilisation de paramètres adimensionnés. La thermo-dépendance de la résistance électrique du fil génère des composantes harmoniques de la fréquence fondamentale du courant d'excitation. La réponse harmonique à la fréquence triple (3ω) a été utilisée sur des alliages de NiTi dopés au Ga par implantation ionique pour observer le changement de conductivité thermique lors de la transition de phase martensite-austénite. La superposition d'un courant alternatif *ac* sur une composante continue *dc* génère quant à elle une contribution sur la seconde harmonique (2ω) qui s'ajoute à la faible et constante contribution à 3ω . Ce cas de figure a été mis en œuvre lors de l'analyse microthermique du processus de fusion dans un polymère.

Nomenclature

$F(f)$, facteur de forme
 G , conductance thermique, $W.K^{-1}$
 f, fc fréquence, f de coupure, Hz
 I intensité du courant, A
 l $\frac{1}{2}$ longueur de la sonde, μm
 P puissance dissipée, W
 rp rayon de la sonde, μm
 $V(t)$ tension, V

T température, K
Symboles grec
 ρ résistivité électrique, $m^2.s^{-1}$
 ω pulsation, $rad.s^{-1}$
Indices et exposants
ac, dc, courants *ac*, *dc*
 $\omega, 2\omega, \dots n^{ème}$ harmonique
 \dots , valeur moyenne

1. Introduction

La technique du fil chaud est utilisée depuis longtemps en anémométrie et la théorie associée à une excitation en courant continu (*dc*) est bien établie [1, 2]. Le regain d'intérêt relativement récent lié à ce capteur s'explique par les possibilités qu'offre la mise en œuvre en régime modulé (*ac*) d'une détection de la 3^{ème} harmonique et par le fait que la sonde constitue à la fois la source de chaleur et/ou le détecteur de température. La micro-sonde thermique de type Wollaston (ThP) est constituée d'un fil de platine rhodium (PtRh) mince, de longueur $2l=200 \mu m$ et de diamètre $2rp=5 \mu m$, partiellement replié et parcouru par un courant de faible intensité. La sonde résistive est associée à un AFM modifié pour la microscopie thermique à balayage (SThM) [3, 4] et pour l'analyse micro-thermique (micro-TA) à l'échelle locale [5]. Ainsi, parallèlement à la caractérisation de l'état de surface de l'échantillon analysé, ces associations permettent d'accéder dans le premier cas à une information liée à la conductivité thermique de l'échantillon et dans le second, à la réponse thermoélastique de celui-ci répondant à une sollicitation thermique localisée.

Lorsque la sonde ThP est alimentée en courant ($ac+dc$) et dans l'approximation des courants (ac) faibles modulés à la fréquence ω , la tension résultante aux bornes du fil est la combinaison de plusieurs composantes harmoniques aux fréquences $1\omega, 2\omega, 3\omega$ [6, 7]. En pratique, la première harmonique est généralement annulée par l'équilibrage d'un pont (passif ou actif) dans la mesure où elle ne dépend que faiblement de la température. Cependant, cette harmonique peut toutefois être utilisée pour mesurer la composante dc de la température, par exemple en Micro-TA. Davantage de composantes, à 4ω et 5ω , peuvent éventuellement participer à la construction du signal pour des valeurs élevées du courant. Lorsque l'excitation en courant ne possède pas de composante continue, la température du fil oscille à 2ω , et seules les harmoniques de rangs impairs composent la tension à travers le fil [8, 9, 10, 11].

Pour illustrer ces deux approches thermiques, nous présentons tout d'abord, l'étude par microscopie thermique (SThM) couplée à une détection synchrone à 3ω [12] d'une transition de phase structurale indépendante de la température, puis, l'analyse microthermique du processus de transition vitreuse dans un polymère en considérant les changements de température induits par l'application d'un courant continu (dc) superposé à la composante alternative (ac) et en détectant les différentes composantes harmoniques du signal.

2. Génération du signal électrique

Le modèle de la sonde développé par ailleurs [13] a été amélioré. La sonde est assimilée à une ailette non idéale de longueur l , fixée par l'une de ses extrémités à un mur d'admittance thermique finie. Le profil de température $\theta(x,f)$ s'établissant le long du fil, dépend de la puissance électrique d'amplitude P_0 imposée dans le fil et de la fréquence de modulation. Les solutions sont exprimées sous la forme d'un facteur $F(x,f)=\theta(x,f)/\theta_0$ représentant le profil de température adimensionnée le long du demi-fil. Tant que $F(x,f)<1$, la température maximale $\theta_0=(P_0/2)/G_p$ n'est jamais atteinte. $G_p = k_p s/l$ est la conductance thermique du demi-fil en mode dc dans la direction axiale. On suppose que les supports du fil agissent comme des puits thermiques idéaux, ce qui simplifie considérablement l'expression de $F(x,f)$. Pour la génération de signal électrique, la température est moyennée sur la longueur du fil.

Dans le domaine de fréquences étudié, $\bar{F}(f)$ peut être décrit par la fonction de transfert d'un filtre passe-bas [13] ayant une fréquence de coupure thermique effective f_c . Deux modes distincts apparaissent: le mode isotherme (I) si $f < f_c$ et le mode adiabatique (A) si $f > f_c$. Des mesures de propriétés thermophysiques locales sont possibles dans le mode (I) (à basse fréquence), où \bar{F} est indépendant de la fréquence. Dans le mode (A), l'amplitude dépend de la fréquence en $1/f$ et ne contient pas d'informations relatives à l'échantillon. Dans la région de transition (I/A) quand $f \approx f_c$, la phase est sensible à l'admittance thermique entre la sonde et l'échantillon, localisée au niveau de l'apex.

Si l'on superpose une composante continue du courant (dc), constante, à une composante alternative (ac) d'amplitude constante, dans le rapport $\eta=I_{dc}/I_{ac0}$, on peut alors écrire :

$$I(t) = I_{ac0}[\eta + \sin(\omega t)] \quad (1)$$

Le fil possède une résistivité électrique ρ_{el} dépendant de la température selon la relation :

$$\rho_{el}(x,t) = \rho_{el0}[1 + r_{el}\theta(x,f,t)] \quad (2)$$

La puissance $P(t)=I^2(t)R(t)$ dissipée dans l'ensemble du fil de longueur $2l$ s'écrit :

$$P(t) = I^2(t) \frac{2}{s} \int_0^l \rho_{el}(x,t) dx = 2\theta_0 G_p [\eta + \sin(\omega t)]^2 [1 + r_{el} \bar{\theta}(f,t)] \quad (3)$$

où $\theta_0 G_p = \rho_{el0} I_{ac0}^2 / s$. La dépendance en température du terme de source de chaleur est responsable de la génération d'harmoniques. D'autre part, l'augmentation de température du fil est produite par la puissance $P(t)$ et peut être approchée par la relation la suivante :

$$\bar{\theta}(f, t) = \{[P(t)/2]/G_p\} \bar{F}(f) = \theta^*(f, t) + r_{el} \bar{\theta}^{*2}(f, t) \quad (4)$$

où $\bar{\theta}^*(f, t) = \theta_0 [\eta + \sin(\omega t)]^2 \bar{F}(f)$ est l'expression de la température à faible courant. La variation de température module la valeur de la résistance R_{el} dans les mêmes proportions que la résistivité l'est. Par suite, il vient pour la tension mesurée aux bornes de la sonde :

$$V(t) = I(t)R_{el}(t) = I_{ac0} R_{el0} [\eta + \sin(\omega t)] [1 + r_{el} \bar{\theta}^*(f, t) + r_{el}^2 \bar{\theta}^{*2}(f, t)] \quad (5)$$

On obtient ainsi une réponse en tension comportant une composante continue et plusieurs harmoniques : $V(t) = V_0 + V_{1\omega}(t) + V_{2\omega}(t) + V_{3\omega}(t) + V_{4\omega}(t) + V_{5\omega}(t)$. Les amplitudes des harmoniques $V_{n\omega}$ ($n=2, 3, 4$ et 5) dépendent du groupement de paramètres suivant :

$$I_{ac0} R_{el0} \theta_0 r_{el} = 2C_M (I_{ac0} l / s)^3 \text{ et } I_{ac0} R_{el0} \theta_0^2 r_{el}^2 = 2C_M^2 (I_{ac0} l / s)^5 / \rho_{el} \quad (6)$$

et peuvent être décrites de la façon suivante :

$$V_{2\omega}(f) = 3\eta C_M (I_{ac0} l / s)^3 [1 + \bar{A}(f)] \bar{F}(f)$$

$$\text{avec } \bar{A}(f) = 5(2\eta^2 + 1)(C_M / 3\rho_{el})(I_{ac0} l / s)^2 \bar{F}(f) \quad (7)$$

$$V_{3\omega}(f) = (1/2)C_M (I_{ac0} l / s)^3 [1 + \bar{B}(f)] \bar{F}(f)$$

$$\text{avec } \bar{B}(f) = 5(2\eta^2 + 1/4)(C_M / \rho_{el})(I_{ac0} l / s)^2 \bar{F}(f) \quad (8)$$

$$V_{4\omega}(f)^{1/2} = (1/2)(5\eta / \rho_{el})^{1/2} C_M (I_{ac0} l / s)^{5/2} \bar{F}(f) \quad (9)$$

$$V_{5\omega}(f)^{1/2} = (1/2)(2\rho_{el})^{-1/2} C_M (I_{ac0} l / s)^{5/2} \bar{F}(f) \quad (10)$$

où $C_M = \rho_{el0}^2 r_{el} / k_p$ est une constante liée au matériau constituant le fil et en définit un facteur de performance. En raison de la présence du facteur de forme $\bar{F}(f)$, ces expressions sont valides sur l'ensemble du spectre en fréquence. Chaque harmonique est proportionnelle à l'amplitude de la température ac via $\bar{F}(f)$ ou $\bar{F}(f)^2$ et peut être mesurée séparément par détection synchrone. Les termes correctifs $\bar{A}(f)$ et $\bar{B}(f)$ qui n'apparaissent qu'à intensité de courant élevée, dépendent directement du facteur $\bar{F}(f)$, traduisant dans le mode (I), une influence maximale mais indépendante de la fréquence sur les harmoniques $V_{2\omega}(f)$ et $V_{3\omega}(f)$. Au contraire, les termes $\bar{A}(f)$ et $\bar{B}(f)$ peuvent être négligés dans le mode (A) pour des hautes fréquences. Il apparaît enfin, dans l'approximation des faibles courants, que les amplitudes des harmoniques peuvent être ramenées à des expressions plus simples :

$$V_{2\omega}(f) \approx 3\eta C_M (I_{ac0} l / s)^3 \bar{F}(f) \quad (11)$$

$$V_{3\omega}(f) \approx (1/2)C_M (I_{ac0} l / s)^3 \bar{F}(f) \quad (12)$$

$$V_{4\omega}(f) \approx 0 \text{ et } V_{5\omega}(f) \approx 0 \quad (13)$$

où seule la composante $V_{3\omega}(f)$ subsiste dans le cas d'une excitation ac pure.

3. Mesures SThM dépendantes de la température.

3.1. Etudes des transitions de phase dans les alliages micro-structurés

L'échantillon, un alliage à mémoire de forme de type NiTi polycristallin microstructuré [14, 15], est soumis à différentes conditions de température allant de l'ambiante à 100°C, passant ainsi par une transition de phase structurale de type martensite-austénite. La modulation de température de la sonde ThP est de l'ordre de quelques degrés. Sur la Figure 1, les variations des valeurs d'amplitude et de phase relevées dans les zones traitées - carrés de 10 μm de coté usinés par impact de faisceaux d'ions gallium Ga focalisés (FIB) - sont partiellement dues aux changements de propriétés thermiques générés par l'implantation d'ions Ga dans les zones sub-surfaciques considérées. Ces régions de conductivité thermique bien supérieure à celle du NiTi, $k_{Ga} \approx 35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), sont choisies comme références pour la procédure de normalisation des signaux 3ω . Les valeurs mesurées font l'objet d'une seconde normalisation en rapportant les mesures prises à $T=100^\circ\text{C}$ à celles effectuées à T ambiante.

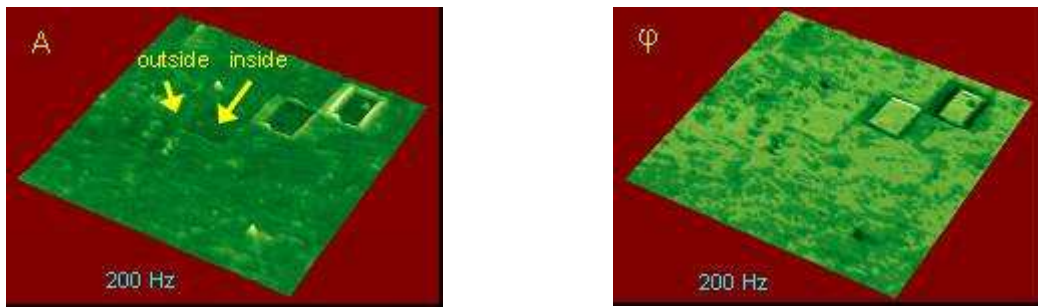


Figure 1 : (A) Amplitudes et (ϕ) Phases du signal fondamental (1ω) mesuré à 340 Hz , (fluence : $10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, image de $14 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$).

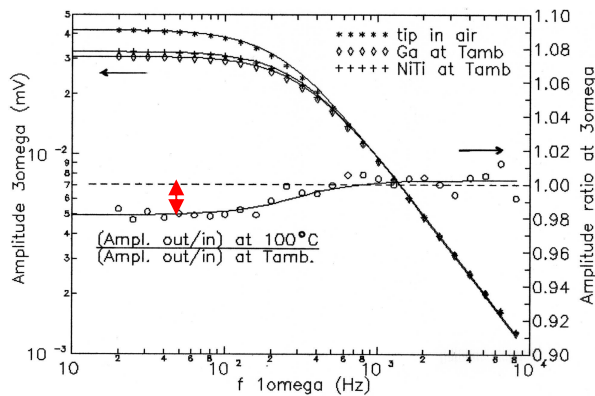


Figure 2a : Amplitudes de l'harmonique 3ω . Les lignes représentent les valeurs théoriques.

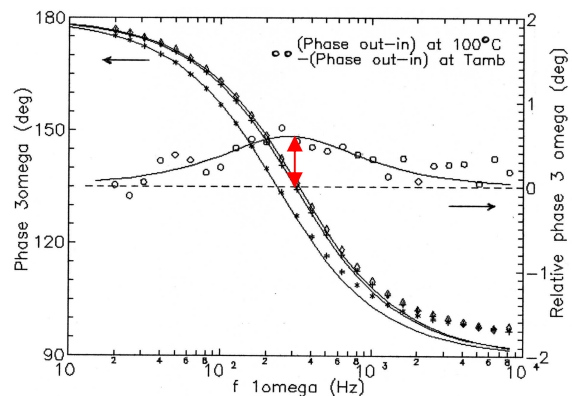


Figure 2b : Phases de l'harmonique 3ω . Les lignes représentent les valeurs théorique.

Dans la Figure 2, le très faible changement d'amplitude observable de $\Delta V_n = -1.75\%$ ainsi que la variation de phase maximale $\Delta\phi_n = 0.60^\circ$ résultent de la transition de phase étudiée (cercles). Ces valeurs, combinées à la calibration de la sonde, permettent d'estimer les conductivités thermiques du matériau avant et après la transition : $k_{mart} = 12.6 \pm 1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (à T_{amb}) et $k_{aust} = k_{mart} + 3.0 \pm 0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (à $T=100^\circ\text{C}$). Ces résultats sont en accord avec les données publiées dans la littérature [16, 17].

3.2. Analyse Micro-Thermique couplée aux techniques de mesures à 2ω et 3ω

L'interaction entre les bio-polymères présents dans une paroi végétale et l'eau résiduelle, peut être étudiée via la transition vitreuse de la lignine, constituant polymère majeur des fibres de lignocelluloses [18, 19]. En première approche, nous avons réalisé des mesures statiques à 2ω et 3ω sur du polystyrène (PS), échantillon plus académique, avec et sans la composante dc . Les résultats à 2ω et 3ω mesurés à courant continu variable, additionné à un courant ac de faible amplitude, sont montrés sur la Figure 3.

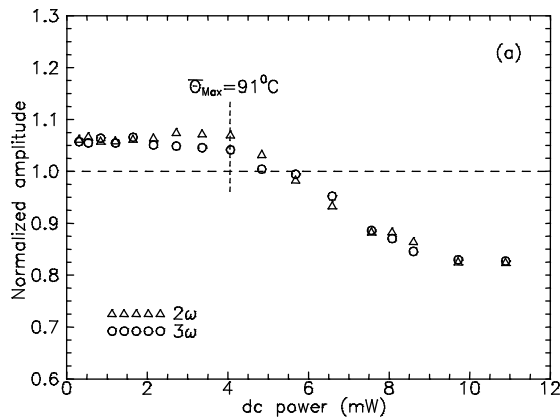


Figure 3a : amplitudes normalisées à 2ω et 3ω pour du polystyrène ($V_{dc}=0\dots 5$ V.)

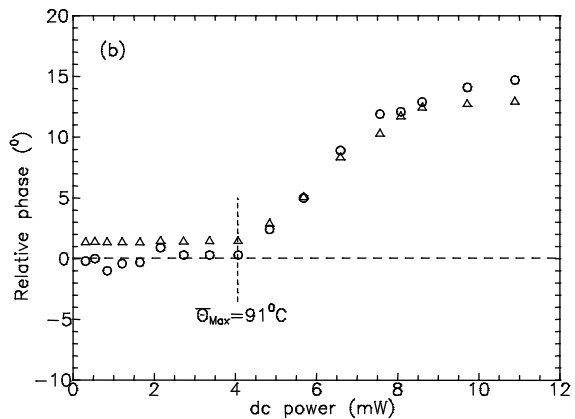


Figure 3b : phases normalisées à 2ω et 3ω pour du polystyrène ($V_{ac}=0.2$ V à 1,66 kHz)

L'évolution des signaux est modifiée à partir de 4,0 mW de puissance dissipée par la sonde ThP. Ce changement correspond à la température associée à la transition vitreuse du PS de l'ordre de 90°C . Les variations sont similaires à celles obtenues avec un Analyseur Micro-Thermique (modulation à 5 kHz et taux de balayage de 10K/min) [16].

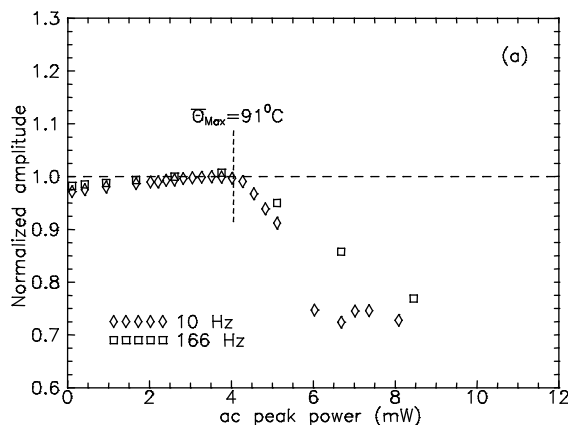


Figure 4a : amplitudes réduites ($V_{3\omega}/V_{ac}^3$) pour le polystyrène, avec $V_{dc} = 0$ V

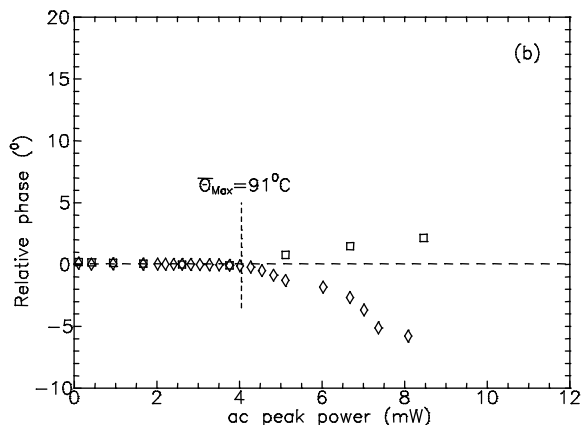


Figure 4b : phases pour le polystyrène V_{ac} variable : $V_{ac}=0\dots 5$ V à 10 Hz et 166 Hz.

Les mesures par DSC modulée révèlent des phénomènes thermiques dépendants de la fréquence, aussi nous avons testé une autre configuration où $V_{dc} = 0$ V. Par l'augmentation progressive mais par palier de l'amplitude de V_{ac} , la température maximum lors d'une période temporelle, approche et finalement surpasse celle de la transition vitreuse, pour de courts intervalles de temps durant chaque cycle. Le signal mesuré représente la réponse thermique de

l'échantillon moyennée sur un grand nombre de cycles. La Figure 4 montre l'évolution du signal à 3ω pour une alimentation *ac* croissante. Les courbes d'amplitude réduites à 10 Hz et 166 Hz sont similaires à celles de la Figure 3 obtenue à 1,66 kHz. La température T_g est là encore atteinte pour une puissance dissipée voisine de 4,0 mW. Une caractéristique intéressante des courbes de phase apparaît dans ce cas. L'augmentation de phase à 166 Hz (*I/A mode proche de f_c*) est conforme au modèle et à la fonction de transfert de type passe-bas. Or, à 10 Hz (mode *I*), les valeurs de phases expérimentales diminuent alors qu'elles sont sensées être insensibles aux échanges de chaleur avec l'échantillon. Ainsi l'on peut considérer la possibilité que cet effet puisse être lié à la transition vitreuse. Il n'est par ailleurs pas exclu que la diminution d'amplitude du signal observée dans la région de transition (*I/A*) contienne aussi une contribution liée au changement du contact sonde/échantillon en raison de l'amollissement du PS au voisinage de la T_g . Ce phénomène augmente la conductance thermique apparente de l'échantillon de même que la fréquence de coupure effective f_c de la sonde ThP. Cependant, les variations associées à la phase du signal ne peuvent pas être simplement expliquées par ce mécanisme.

Références

- [1] Lomas, C.G., *Fundamentals of hot wire anemometry*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1986.
- [2] Bruun, H.H., *Hot Wire Anemometry*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1995.
- [3] Majumdar, A., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 505, (1999).
- [4] Shi, L., and Majumdar, A., *Micro-Nano Scale Thermal Imaging Using Scanning Probe Microscopy*, in *Applied Scanning Probe Methods I*, Eds. Bhushan, B., Fuchs, H., and Hosaka, S., Springer, Heidelberg, (2004), p. 327.
- [5] Pollock, H.M., and Hammiche, A., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, R23, (2001).
- [6] Moon, I., Androsch, R., Chen, W., and Wunderlich, B., *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 59, 187, (2000).
- [7] Dames, C., and Chen, G., *Rev. Sci. Instrum.* 76, 124902, (2005).
- [8] Fiege, G.B.M., Altes A., Heiderhoff R., and Balk L.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, L13, (1999).
- [9] Volz, S., Feng, X., Fuentes, C., Guérin, P., and Jaouen, *Int. J. Thermophys.* 23, 1645, (2002).
- [10] Altes, A. Heiderhoff, R., and Balk, L.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 952, (2004).
- [11] Lefèvre, S., and Volz, S., *Rev. Sci. Instrum.* 76, 033701, (2005).
- [12] Cahill, D.G., and Pohl, R.G., *Phys. Rev.* B35, 4067, (1987).
- [13] M. Chirtoc, X. Filip, J.F. Henry, J.S. Antoniow, I. Chirtoc, D. Dietzel, R. Meckenstock and J. Pelzl, *Superlattices and Microstructures*, 35, 305, (2004).
- [14] Chirtoc, M., Gibkes, J., Wernhardt, R., Pelzl, J., and Wieck, A.D., *J. Appl. Phys.* (submitted).
- [15] Gibkes, J., Chirtoc, M., Antoniow, J. S., Wernhardt, R., and Pelzl, *Europ. Phys. J., Special Topics*, 153, 151, (2008).
- [16] Terada, Y., Ohkubo, K., Nakagawa, K., Mohori, T., and Suzuki, T., *Intermetallics* 3, 347, (1995).
- [17] Goodfellow Cambridge Ltd., Catalogue, www.goodfellow.com.
- [18] Bouajila, J., Limare, A., Joly, C., Dole, P., *Polymer Engn. Sci.*, 45, 809, (2005).
- [19] Le Digabel, F., Boquillon, N., Dole, P., Monties, B., Averous, L., *J. Appl. Polymer Sci.* 93, 428, (2004).