

Mesure de la conductivité thermique d'un nanofil de Sb_2Te_3 à changement de phases.

Abdelhak SACI^{1*}, Jean-Luc BATTAGLIA¹, Andrzej KUSIAK¹, Indrayush DE¹, Massimo LONGO², Roberto FALLICA²

¹Laboratoire TREFLE, UMR 8508, Université de Bordeaux 33405 Talence Cedex France

²Laboratoire MDM, IMM-CNR, Unita di Agrate Brianza, Via C. Olivetti 2, 20864 Agrate Brianza, (MB), Italy

* (auteur correspondant : abdelhak.saci@u-bordeaux.fr)

Résumé – Les matériaux à changement de phase (MCP) sont utilisés en microélectronique pour la réalisation de mémoire non volatil de nouvelle génération. Dans ce travail nous allons présenter des mesures de conductivité thermique d'un nanofil de Sb_2Te_3 à changement de phase. Ces mesures seront réalisées à l'aide d'un microscope thermique à sonde local (SThM) fonctionnant en régime modulé de type 3ω , avec une résolution spatiale de l'ordre de 100 nm. Les mesures d'amplitude et de phase sont utilisées pour identifier certains paramètres inconnus, comme le rayon de contact entre la sonde et le nanofil, la résistance de contact à l'interface sonde-nanofil et la conductivité thermique du nanofil. Pour cela une méthode d'identification est utilisée qui minimise l'écart entre les grandeurs mesurées et celles simulées à partir d'un modèle du transfert de la chaleur dans le matériau et dans la sonde.

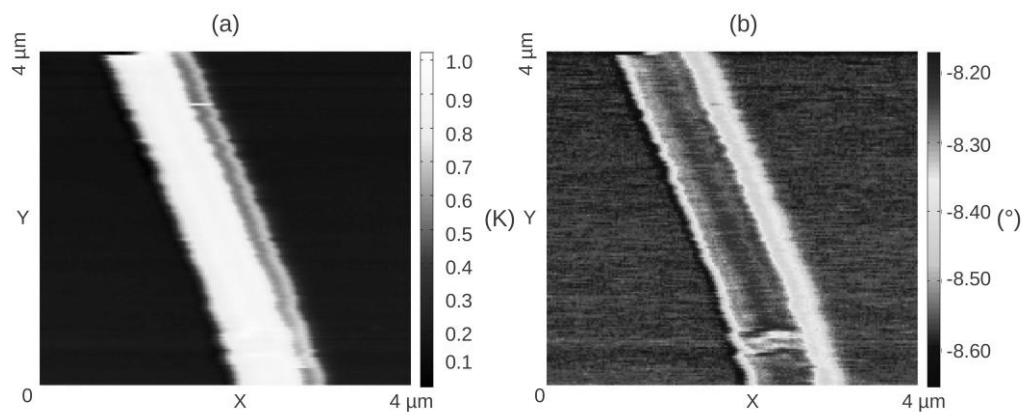


Figure 1 : *Expérience réalisé à 871 Hz : (a) amplitude et (b) phase de la température*

Nomenclature

L_{NW}	longueur du nanofil, μm	e_{NW}	épaisseur du nanofil, nm
l_{NW}	largeur du nanofil, nm	ω	pulsation, $rad.s^{-1}$
V	tension de la sonde, mV	R_0	valeur de la résistance de la sonde, Ω
R_0	valeur de la résistance de la sonde, Ω	α_{R_0}	coefficient thermique de la sonde, K^{-1}
$T_{2\omega}$	amplitude de la température, K	ϕ	phase de la température, deg
R_1	résistance à fixer le courant, Ω	R_{c0}	résistance de mesure du courant, Ω
R_e	résistance d'équilibrage, Ω	v_p	vitesse de la sonde, $\mu m.s^{-1}$
a	diffusivité, $m^2.s^{-1}$	A_p	amplitude de la température mesuré, K
$\phi(\omega)$	phase de la température mesuré, deg	Z_p	impédance thermique de la sonde, $K.W^{-1}$
Z_{Si}	impédance thermique du substrat, $K.W^{-1}$	r_0	rayon d'échange, nm
R_c	résistance de contact, $K.W^{-1}$	R_{NW}	résistance du nanofil, $K.W^{-1}$
R_{NW/SiO_2}	résistance de contact, $K.W^{-1}$	R_{SiO_2}	résistance de la silice, $K.W^{-1}$

1. Introduction

Les MCP utilisent les propriétés des chalcogénures (présence de Te), qui présentent la particularité de changer de phase cristalline sous l'effet d'une variation de la température. Si le verre est à l'état amorphe à température ambiante, une augmentation progressive de sa température le rend progressivement cristallin. Le retour à l'état amorphe s'obtient en portant le matériau à son point de fusion et en le refroidissant très rapidement (phénomène de trempe). Le changement cristallin s'accompagne d'une variation de la conductivité électrique sur plusieurs ordres de grandeur. Initialement isolant à l'état amorphe, le matériau présente un comportement métallique à l'état cristallin. Ce changement est alors cohérent avec un processus d'écriture et d'effacement propre au stockage de l'information. La connaissance des propriétés thermiques est de premier ordre dans ce type d'application étant donné qu'elles vont directement influencer les cinétiques thermiques au sein du matériau. Il est donc important de bien savoir les mesurer dans la configuration où le matériau est mis en œuvre.

Des travaux récents montrent que l'utilisation de nanofil (NW) en Sb_2Te_3 permet de créer des mémoires sur plusieurs niveaux d'écriture et ainsi d'augmenter considérablement la densité de stockage des bits d'information. Le but du présent travail est de mesurer la conductivité thermique d'un tel nanofil et de vérifier si cet objet nanostructuré possède des propriétés éloignées du matériau à l'échelle macroscopique ou déposé sous la forme de couche mince. L'objet que nous étudions ici est un nanofil à section rectangulaire de longueur $L_{NW} = 3.5 \mu m$, d'épaisseur $e_{NW} = 150 nm$ et de largeur $l_{NW} = 850 nm$. La réalisation et le dépôt de ce nanofil est rendu possible par l'ajustement de la température et de la pression de déposition dans le procédé MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, ST Microelectronics) sur un wafer de silicium dont la surface est oxydée thermiquement sur une épaisseur de 120 nm.

Dans cette étude nous mesurons la conductivité thermique de ce NW grâce à un microscope thermique à sonde locale (SThM). Nous observons que les forces d'adhésion entre le nanofil et le substrat sont suffisantes pour que celui-ci reste immobile lors du passage de la pointe AFM. La résolution spatiale de la sonde (KNT-SThM-1an) est de l'ordre de 100 nm mais il apparaît nécessaire de mesurer le rayon de la zone de contact entre la sonde et le matériau, en supposant que cette zone est assimilable à un disque. Cette technique est donc une mesure avec contact qui conduit à une valeur absolue de la température de pointe. On utilise le principe de la méthode 3ω [1][2] qui utilise le fait que la sonde joue en même temps le rôle de l'élément chauffant et celui du thermomètre. Comme nous le voyons par la suite, la sonde se déplace sur la surface du matériau et conduit donc, pour chaque fréquence, à une image dont le contraste dépend de la conductivité thermique.

2. Principe du microscope thermique SThM-3 ω

La structure de base d'un SThM est un AFM sur lequel est disposé une pointe thermorésistive, ce dernier a la particularité de contrôler parfaitement la distance pointe/échantillon grâce notamment à une boucle d'asservissement. Les pointes thermorésistives proviennent de chez Anasys, elles sont utilisées en mode contact pour cartographier la surface d'un échantillon. Ces pointes de nouvelle génération remplace les pointes en Wollaston avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètre et une fréquence de coupure de 1000 Hz (fréquence électrique). Contrairement aux fils de Wollaston, ces pointes sont fabriquées par lithographie optique. L'élément central est une piste en Palladium, avec une largeur d'environ 1 μm et une longueur d'environ 10 μm . Des limiteurs de courant en nickel chrome sont disposés en série pour limiter le courant à 1 mA. Ces couches électriques sont déposées sur une couche en nitrure de silicium d'un micromètre d'épaisseur qui joue le rôle de cantilever et de miroir réfléchissant.

La pointe est déposée sur un support qui lui même est déposé sur un élément piézoélectrique, cet élément a la capacité de se déplacer avec une résolution du nanomètre quand celle-ci est soumise à une différence de tension. L'approche se fait par l'intermédiaire d'une photodiode à quatre cadrans qui nous permet, à partir de la réflexion d'un laser sur le cantilever, de contrôler la phase d'approche de la pointe sur un échantillon et de garder une force constante lors du balayage de la sonde.

Un courant alternatif $I = I_0 \cos(\omega t)$ de pulsation ω est imposé aux bornes de la sonde[1][2]. Il s'en suit un échauffement $\Delta T = \Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \phi)$ en 2ω et par suite une variation de la résistance $R = R_0(1 + \alpha_R \Delta T)$ en 2ω et une tension $V = V_\omega + V_{3\omega}$ aux bornes de la sonde, où $V_{3\omega} = \frac{1}{2} R_0 I_0 \alpha_{R_0} \Delta T_{2\omega} \cos(3\omega t + \phi)$ avec $R_0 = 125 \Omega$ à la température de l'expérience, $I_0 = 800 \mu\text{A}$ et $\alpha_{R_0} = 1.30 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Ainsi, le troisième harmonique $V_{3\omega}$ peut nous renseigner sur $\Delta T_{2\omega}$ et ϕ . En mesurant cette tension sur un détecteur synchrone, fixé sur le troisième harmonique de la fréquence du signal de référence, on extrait l'amplitude de température moyenne de la sonde et son déphasage par rapport au courant qui lui a donné naissance.

La contribution du premier harmonique V_ω est typiquement 10^3 à 10^6 fois plus grand que celui associé à la troisième harmonique. D'autre part, V_ω ne contient aucune information sur l'amplitude ($\Delta T_{2\omega}$) et la phase (ϕ). Il est donc nécessaire de conditionner le signal afin de réduire l'amplitude du fondamental. En effet les détecteurs synchrones n'ont une réserve dynamique typique que de 60 dB, il faut donc réduire la composante fondamentale grâce à l'utilisation d'un pont différentiel. La figure 1 présente le pont différentiel utilisé pour réduire l'harmonique 1. La sonde est mise en série avec 3 résistances. La résistance R_1 sert à fixer le courant I_0 injecté dans la sonde. La résistance R_{c0} sert à mesurer ce courant avec une bonne précision. La résistance R_e permet de minimiser le terme en ω grâce à l'amplificateur différentiel. L'atténuation obtenue varie de 90 dB à 65 dB lorsque ω varie de 871 et 3123 Hz.

Dans un deuxième temps, nous nous assurons que la vitesse de balayage et la fréquence d'excitation n'entraîne pas une modification du signal thermique. Le déplacement de la sonde peut être quantifié par le nombre sans dimension [3] $\Lambda = v_s^2 / (4a_{\text{SiO}_2} \cdot 2f)$, où $v_s = 0.88 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ est la vitesse de la sonde sur l'échantillon, $a_{\text{SiO}_2} = 8.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ la diffusivité du SiO_2 et f la fréquence d'excitation. Dans la gamme de fréquence 871 et 3123 Hz, nous estimons Λ compris entre 1.27×10^{-10} et 3.56×10^{-11} . En vue de cette estimation nous pouvons donc négliger la vitesse de balayage dans le modèle de transfert de la chaleur. De plus, nous avons vérifié que le champs de température reste inchangé pour des vitesses de balayage comprises entre 0,1 et 0,9 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. La zone de contact entre la sonde et la surface du matériau est supposée être un disque de rayon r_0 .

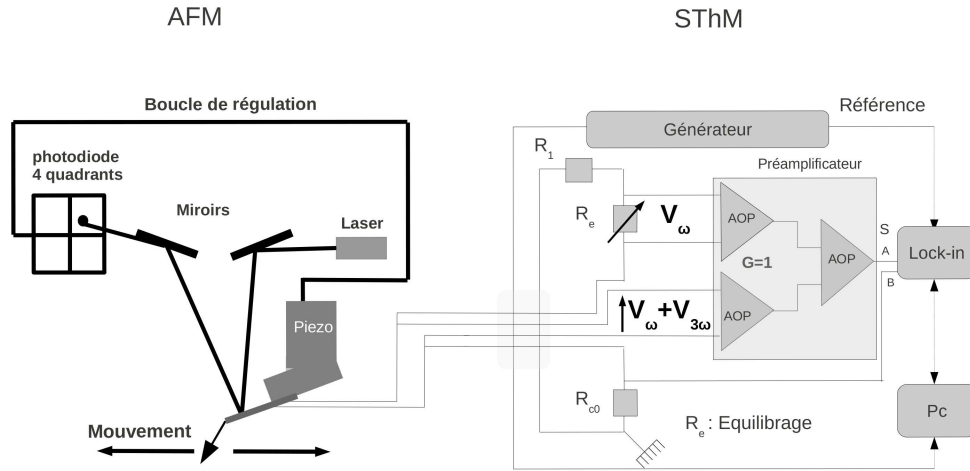


FIGURE 1 – Schéma de principe d'une expérience 3ω , valeurs typiques : $I_0 = 800 \mu\text{A}$, $R_1 = 700 \Omega$, $R_{c0} = 1 \Omega$, $R_0 = 350 \Omega$ et $R_e \sim R_0$, $G = 1.00$

Le modèle du transfert de chaleur dans la sonde doit conduire à exprimer la température moyenne de la pointe en fonction du flux de chaleur dans la sonde. Néanmoins, cette solution repose généralement sur une approximation géométrique de la sonde qui peut s'avérer assez éloignée de la configuration réelle. Pour cela nous avons choisi d'exprimer la température de pointe en fonction du flux à partir d'un modèle identifié expérimentalement. Ceci revient à mesurer la température et le flux lorsque la pointe est hors contact. Cette approche repose, comme on le voit, sur l'hypothèse que le modèle de transfert de la chaleur dans la sonde est indépendant du contact avec le matériau. Cette hypothèse est confortée par le fait que la zone de contact entre pointe et matériau est très petite et que d'autre part les matériaux caractérisés sont plus isolants que le cantilever. Nous pouvons alors relier le flux et la température de pointe dans le domaine fréquentiel à partir de l'impédance thermique $Z_p(\omega)$ ($= \frac{A_p(\omega)}{R_0 I_0^2} \exp(-i\phi(\omega))$).

3. Mesure de la conductivité thermique d'un nanofil en Sb₂Te₃

Nous supposons que les propriétés thermiques et géométriques de la pointe ne sont pas modifiées lorsque celle-ci rentre en contact avec la surface du matériau à caractériser. Pour modéliser le transfert de chaleur dans le mode de contact nous adoptons le formalisme des impédances thermiques, comme le montre la figure 2. Ainsi la température moyenne de la pointe est liée au flux total généré par effet Joule au travers de la conductance $1/Z_T (= \frac{1}{Z_p} + \frac{1}{Z_{Si}})$. Cette conductance se compose de deux conductances, $1/Z_p$ qui lie le flux de chaleur de la sonde et $1/Z_{Si}$ qui lie le flux de chaleur dans le matériau.

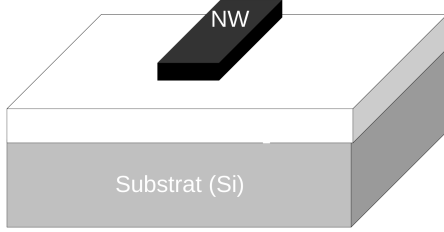


FIGURE 2 – Schématisation de l'échantillon

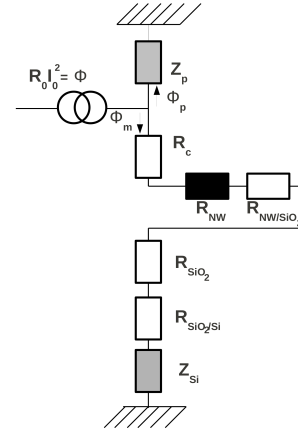


FIGURE 3 – Représentation en impédance thermique du problème de diffusion dans notre système

En prenant en compte le détail du matériau ainsi que le contact entre la sonde et la surface de la figure 3, nous obtenons l'expression de l'amplitude et de la phase de la température de notre sonde en fonction de la puissance totale générée P_0 sous la forme :

$$T_p(\omega) = \left\| \frac{P_0}{1/Z_p + 1/(R_c + R_{NW} + R_{NW/SiO_2} + R_{SiO_2} + R_{SiO_2/Si} + Z_{Si})} \right\| \quad (1)$$

et

$$\phi(\omega) = \text{arg} \left(\frac{P_0}{1/Z_p + 1/(R_c + R_{NW} + R_{NW/SiO_2} + R_{SiO_2} + R_{SiO_2/Si} + Z_{Si})} \right) \quad (2)$$

R_c représente la valeur de la résistance thermique de contact de la pointe avec la surface, R_{NW} et R_{SiO_2} les résistances thermiques du nanofil et de la couche isolante respectivement, $R_{SiO_2/Si}$ et R_{NW/SiO_2} représentent les différentes résistances de contacts. Z_{Si} l'impédance du substrat en silicium qui se comporte comme un milieu semi-infini pour les fréquences balayées. Dans notre cas le flux de chaleur entre la pointe et la surface du matériau est supposé homogène. Ainsi l'impédance Z_{Si} peut s'écrire sous la forme [4] :

$$Z_{Si} = \frac{2}{k_{Si}\pi r_0} \int_0^{+\infty} \frac{J_1^2(x)}{x \sqrt{x^2 + i2\omega r_0^2/a_{Si}}} dx \quad (3)$$

avec r_0 le rayon d'échange thermique, k_{Si} , a_{Si} représentant la conductivité et la diffusivité thermique du substrat ($k_{Si} = 145 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $a_{Si} = 8.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). J_1 est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1. L'intégrale est calculée numériquement par l'utilisation d'une quadrature de Gauss.

L'impédance de sonde Z_p a été obtenue à la section précédente. Dans ce modèle, le coefficient thermique α_{R_0} , la résistance électrique R_0 et le rayon de contact r_0 doivent être préalablement déterminés. Les paramètres α_{R_0} et R_0 ont été déterminés en effectuant un étalonnage de notre sonde dans une enceinte thermostatée. Le paramètre r_0 a été identifié en effectuant une mesure sur une « marche » de hauteur calibrée (100 nm de silice déposée sur un substrat de GaAs). Ceci nous a conduit à une estimation du rayon de contact de $147 \pm 5 \text{ nm}$.

4. Résultats

Les figures 4a, 4b et 4c, montrent respectivement les images obtenues en mode AFM et SThM- 3ω pour la zone où le nanofil est déposé sur la couche de SiO_2 pour une fréquence de 871 Hz. Les images ont été réalisées sous un flux constant d'Argon, dans l'objectif de réduire au maximum la conduction par le ménisque d'eau. La procédure nous permettant de mesurer la conductivité thermique de notre

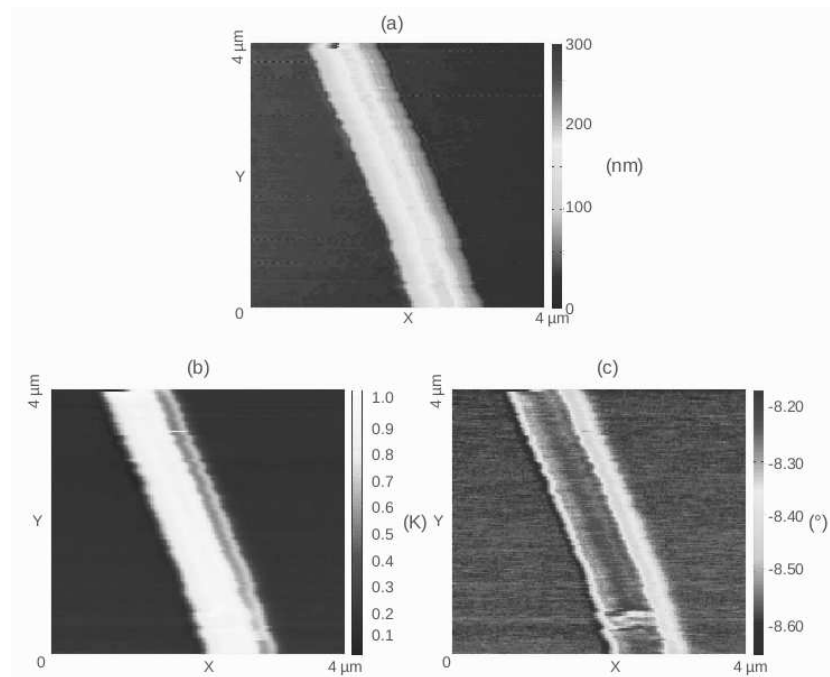


FIGURE 4 – Expérience réalisé à 871 Hz : (a) image topographique, (b) amplitude de la température et (c) phase du signal

nanofil en Sb_2Te_3 , consiste dans un premier temps à réaliser des cartographies thermiques en fonction de la fréquence dans une gamme variant de 871 à 3123 Hz. Dans un deuxième temps nous comparons cette mesure avec les simulations du modèle décrit à la section précédente dans la même gamme de fréquence.

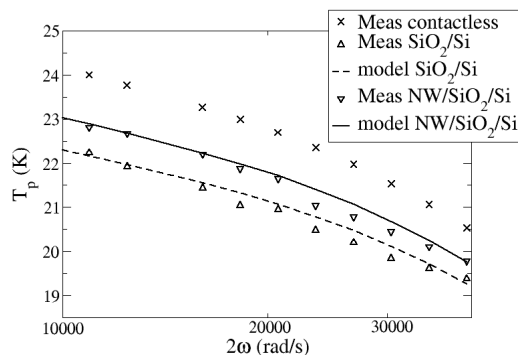


FIGURE 5 – Amplitude du signal thermique

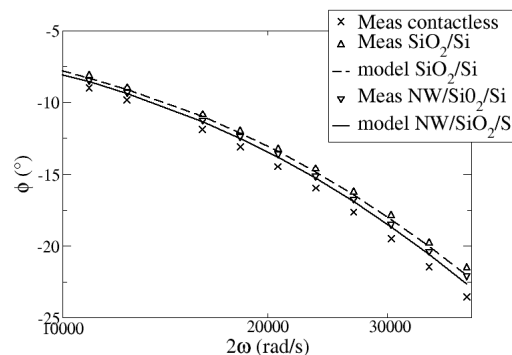


FIGURE 6 – Phase du signal thermique

Les figures 5 et 6 montrent la variation de la température moyenne de la pointe lorsque celle-ci est en contact avec la couche de SiO_2 (courbe rouge) pour une fréquence variant de 871 à 3123 Hz. Cette

mesure nous permet d'estimer la valeur de la résistance de contact R_c entre la sonde et l'échantillon. Dans l'hypothèse où la vitesse de la sonde reste faible nous supposons que la valeur de cette résistance de contact reste constante lors du balayage. En extrapolant les points expérimentaux par le modèle décrit dans la partie précédente et en fixant $R_{NW} = R_{NW/SiO_2} = 0$, $R_{SiO_2/Si} = 4.5 \times 10^{-9} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$ [5], nous en déduisons une valeur de R_c égale à $3.87 \pm 0.2 \times 10^6 \text{ K.W}^{-1}$ (soit une résistance de $2.62 \pm 0.3 \times 10^{-7} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$). La minimisation entre les points expérimentaux et le modèle a été réalisée à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Dans le cas d'une mesure réalisée sous Argon et à faible puissance, cette résistance de contact est composée de plusieurs résistances [6]. A savoir des résistances relatives à l'influence de l'air ambiant, du rayonnement et du contact solide-solide. Avec des contributions plus au moins importantes selon les effets. Dans le cas où la sonde serait un fil de Wollaston et à forte puissance la valeur de la résistance de contact est estimée à $0.2 \times 10^6 \text{ K.W}^{-1}$ [7]. Pour information, dans le cas d'une expérience réalisée sous vide avec une sonde de type Pd/SiO₂, la résistance de contact est estimée à $4.07 \times 10^6 \text{ K.W}^{-1}$ [8]. Nous pouvons en conclure que la valeur de R_c estimé par le modèle est en accord avec celle trouvé dans la littérature.

Nous avons reporté la valeur de la température en fonction de la fréquence sur les figures 5 et 6 lorsque la sonde est en contact avec le nanofil. Nous constatons que l'influence du nanofil a pour effet de rajouter une résistance supplémentaire par rapport à la mesure obtenue précédemment pour la sonde en contact avec la couche de SiO₂. En estimant la valeur de la résistance de contact (le calcul est basé sur le modèle Diffuse Mismatch non présenté ici) R_{NW/SiO_2} à $8.46 \times 10^3 \text{ K.W}^{-1}$ [9] et en considérant que la valeur de R_c et r_0 reste inchangée, nous en déduisons une valeur de R_{NW} égale à $2.401 \times 10^6 \text{ K.W}^{-1}$. En vue des dimensions du NW, nous estimons la conductivité thermique effectif k_{NW}^* de notre nanofil égale à $0.92 \pm 0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

5. Conclusion

Le but de ce travail a été d'estimer la valeur de la conductivité thermique d'un nanofil en Sb₂Te₃ à changement de phase déposé sur un bicouche SiO₂/Si. Au travers des mesures réalisées à l'aide d'un microscope thermique (SThM) et d'un modèle thermique nous estimons la valeur de cette conductivité effective à $0.92 \pm 0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante [10]. Notamment grâce à un modèle ne faisant pas intervenir les propriétés géométriques de la sonde thermique. Cette valeur de la conductivité thermique est en accord avec celle présentée dans la littérature dans le cas d'un massif $k_{Sb_2Te_3, bulk} = 0.96 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [11]. Cet auteur estime la valeur du libre parcours moyen des porteurs d'énergie à 1 nm et, compte-tenu de cette valeur, le transfert thermique dans le NW est purement conductif.

Références

- [1] D. G. Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the 3ω method. *Review of Scientific Instruments*, 61 :802–808, feb 1990.
- [2] D. G. Cahill and R. O. Pohl. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Physical review B.*, 35(8) :4067, March 1987.
- [3] Jaeger J.C. Moving sources of heat and temperature at sliding contacts. *Proceedings, Royal Society*, 56 :378, 1942.
- [4] Carslaw H.S. and Jaeger J.C. *Conduction of heat in solids*. Oxford : Clarendon edition, 1959.
- [5] Ryozyo Kato and Ichiro Hatta. Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Resistance : Measurements of Thermally Oxidized SiO₂ Films on a Silicon Wafer Using a Thermo-Reflectance Technique. *International Journal of Thermophysics*, 29 :2062–2071, 2008.

- [6] Séverine Gomès, Nathalie Trannoy, Philippe Grossel, Françoise Depasse and Claudine Bainier, and Daniel Charrat. D.C. scanning thermal microscopy : Characterisation and interpretation of the measurement. *International Journal of Thermal Sciences*, pages 948–958, 2001.
- [7] L. David, S. Gomes, P. Galland, B. Vassort, and M. Raynaud. Characterization of thin films using scanning thermal microscopy. *17th European Congress on Thermophysical Properties (ECTP), Bratislava : Slovakia*, page 87, 2005.
- [8] Etienne Puyoo. *Caractérisation thermique de nanofils de silicium pour des applications à la thermoélectricité*. PhD thesis, UNIVERSITE DE BORDEAUX1, nov 2010.
- [9] Swartz and Pohl. Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, 61 :605, July 1989.
- [10] Abdelhak Saci, Jean-Luc Battaglia, Andrzej Kusiak, Roberto Fallica, and Massimo Longo. Thermal conductivity measurement of a Sb₂Te₃ phase change nanowire. *Applied Physics Letters*, 104, June 2014.
- [11] Rama Venkatasurbramanian. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures. *Physical B.*, 61(4) :3091, jan 2000.