

Étude comparative des propriétés thermo-physiques du silicium microporeux et silicium cristallin

Eliane AMIN-CHALHOUB, Nadjib SEMMAR*, Chantal BOULMER-LEBORGNE, Agnès PETIT, Vincent DOLIQUE, Philippe LEFAUCHEUX

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés, UMR-6606, CNRS-Université d'Orléans
14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France
(*auteur correspondant : nadjib.semmar@univ-orleans.fr)

Résumé – Dans ce travail un modèle thermocinétique multicouche, couplé à une méthode photothermique nanoseconde, est utilisé pour identifier les propriétés thermiques du Si microporeux (porosité de 30% et taille moyenne des pores de 200 nm). Le protocole consiste ici à calibrer cette méthode sur un substrat de Si cristallin (type p, <100>), et de la valider ensuite avec un dépôt de couche mince de Ti ou W sur Si cristallin. Cette couche mince métallique (Ti ou W) a pour rôle d'absorber l'énergie du faisceau laser UV (Laser KrF 248 nm, 27 ns, profil 'Top Hat') et de la restituer par la suite vers le substrat. Enfin, un échantillon bicouche W/Si poreux est analysé par ce même protocole pour identifier son effusivité et conductivité thermiques. Une étude paramétrée est également détaillée à la fin de ce travail.

Nomenclature

C_p	capacité thermique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	Q	densité d'énergie laser absorbée, $J.m^{-2}$
ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$	t	variable temps, s ou ns
λ	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	T	température de surface, °C
e	effusivité thermique, $J.m^{-2}.s^{1/2}.K^{-1}$	Indice:	i pour l'échantillon i
R_{th}	résistance thermique de contact, $K.m^2.W^{-1}$		

1. Introduction

Les applications du silicium poreux sont de plus en plus importantes, surtout dans les domaines optoélectronique et microélectronique [1] dans le sens où le silicium poreux possède de très bonnes propriétés d'électroluminescence et de photoluminescence dans les spectres visible et IR [2,3] notamment grâce à sa surface spécifique. L'explication la plus commune de ce phénomène de luminescence revient au confinement des porteurs dans les nanocristallites, qui augmente leur énergie et leurs recombinaisons radiatives. Cette émission de lumière induite se réalise surtout dans le spectre rouge, avec un décalage vers le bleu lorsque la porosité augmente [4].

Le silicium poreux offre la possibilité de moduler son indice de réfraction en fonction de sa porosité, qualité très appréciée pour la photonique (applications: détecteurs de gaz, couches anti-reflet, guide d'onde, cristaux photoniques). L'indice de réfraction est d'autant plus faible que la porosité est élevée [4]. De plus, sa très grande surface développée et la biocompatibilité du silicium lui permettent des applications en bio-détection. Ainsi des systèmes de bio-détection à base de couches minces de silicium poreux ont été développés sur le principe du décalage de la longueur d'onde dans une cavité Fabry-Pérot [5]. Ses propriétés d'isolation thermique et ses membranes qui sont plus stables mécaniquement que celles du silicium cristallin, font qu'il soit largement utilisé dans les microsystèmes comme pour la fabrication de thermopiles [6-8].

Pour cela, une étude des propriétés thermiques de ce matériau, notamment le silicium gravé par voie sèche [9] ou par procédé électrochimique [10] est devenue indispensable. Bien que le principe du barycentre (pondération par porosité) soit admis pour la masse volumique et la capacité thermique massique, il est important d'examiner la conductivité thermique afin de la corrélérer ultérieurement à la morphologie du silicium poreux. Selon les états morphologiques des échantillons, plusieurs techniques ont été utilisées. A. Wolf *et al.*[5] ont étudié les propriétés thermophysiques de couches minces de silicium fritté par une méthode thermographie IR. Ces auteurs ont montré que la

conductivité thermique du silicium poreux varie de façon non linéaire avec la porosité [5]. La conductivité thermique d'un silicium poreux mesurée par une méthode photoacoustique a montré qu'elle est deux fois plus petite que celle du silicium cristallin [12]. Des simulations déjà faites indiquent que la taille des pores est inversement proportionnelle à la conductivité thermique du silicium poreux [13].

Le but de notre travail est d'estimer la conductivité thermique apparente d'un silicium poreux, obtenu par frittage (broyage fin de Si cristallin suivi d'un traitement thermique sous pression) par la méthode photothermique nanoseconde utilisée auparavant pour l'étude de couches minces métalliques [14,15]. Cette méthode présente l'avantage d'étudier une zone thermique confinée à l'échelle du micromètre.

2. Description du montage expérimental

Le dispositif utilisant la méthode photothermique nanoseconde est basé sur la détection du rayonnement IR induit par l'irradiation laser. L'échantillon étant chauffé par un laser KrF ($\lambda = 248\text{nm}$, $\tau = 27\text{ns}$), ce dernier émet des ondes IR focalisées sur un détecteur IR (HgCdTe diamètre de 0,25mm, bande spectrale 2 - 12 μm avec un préamplificateur interne de 100MHz, refroidi à l'azote liquide) grâce à un système de deux miroirs paraboloides hors axes. Un oscilloscope permet de visualiser le profil temporel du laser KrF, ainsi que les variations du signal en sortie du détecteur IR sur des échelles temporelles de l'ordre de la centaine de nanosecondes. La figure 1 schématise le banc de mesure complet, le trajet en continu est celui du laser UV détecté par un phototube et le trajet en pointillés correspond à celui du rayonnement IR.

Le protocole expérimental consiste à identifier d'abord la conductivité thermique d'un échantillon de silicium cristallin, de déposer ensuite une couche mince de titane sur le même échantillon précédent (échantillon 1) de 200 nm d'épaisseur par faisceau ionique afin de retrouver une seconde fois la valeur de la conductivité thermique du silicium cristallin, enfin de réaliser un deuxième dépôt métallique (ici du tungstène par pulvérisation magnétron) sur le substrat de silicium poreux et de déterminer une dernière fois sa conductivité thermique. La difficulté technique de réaliser un dépôt de couche mince de titane sur silicium poreux a conduit à remplacer ce dernier par une couche mince de tungstène plus facile à mettre en œuvre. Voir figures 2,3 et 4.

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Caractéristiques	Si cristallin <100>	Ti/Si cristallin<100>	W/Si poreux
Épaisseur	500 μm	200 nm Ti/ 500 μm Si	300 nm W/500 μm Si poreux
Méthode	-	Faisceau d'ions	Pulvérisation magnétron

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons de l'étude

3. Résultats expérimentaux

Les propriétés thermiques des couches minces sont déterminées à partir de l'analyse de la relaxation de la température de surface après un tir laser. Afin de déduire la température de surface à partir du signal électrique du détecteur IR, une calibration pour chaque échantillon est nécessaire. En effet l'émissivité de chaque surface varie en fonction de la nature du matériau, de son état de surface et de son épaisseur. La méthode de calibration réalisée dans ce travail dans une sphère hémisphérique permet d'amplifier le pouvoir émissif apparent des échantillons. Les courbes de calibration sont données dans la figure 5.

Dans le cas des couches minces, l'évolution de l'effusivité thermique apparente en fonction de temps, en tenant compte de l'absorptivité du matériau à 248 nm et de la distribution énergétique du pulse laser en fonction du temps (forme triangulaire dans cette étude), est donnée par l'équation suivante:

$$e(t) = \frac{Q}{T(t)\sqrt{\pi t}} \quad \text{tel que } e = \sqrt{\rho \cdot \lambda \cdot C_p} \quad (1)$$

Enfin, la variation de la température de surface $T(t)$ est obtenue expérimentalement par la méthode photothermique pulsée, et par un modèle thermocinétique multicouche 1D [16]. Dans notre cas d'étude, le modèle d'identification est un modèle à deux couches avec résistance thermique de contact.

3.1. Validation du modèle et test de l'échantillon 1

L'échantillon 1 est donc testé en premier dans ce protocole afin de vérifier la consistance du modèle d'identification multicouche [16] dans le cas d'un milieu semi-infini. Les résultats en termes d'évolution de la température de surface sont donnés dans les figures 6 et 7, pour une fluence laser moyenne de 180 mJ.cm^{-2} , calculée sur 5 tirs. L'élévation maximale de la température est d'environ 70°C et la relaxation se fait sur une échelle de 400 ns autour d'une température adiabatique de 10°C . Malgré la difficulté d'une telle mesure (milieu très conducteur, relaxation rapide et température maximale relativement faible) le modèle d'identification permet d'estimer la conductivité thermique à $135 \pm 20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ telle que indiquée (en italique gras) dans le tableau 2. La valeur de la résistance de contact n'a pas de sens physique ici car le milieu est semi-infini, elle est donnée ici artificiellement pour l'exécution numérique du modèle d'identification. Les valeurs C_{p1} et ρ_1 correspondent aux données du silicium cristallin à la température ambiante.

<i>Conductivité thermique estimée $\lambda_1 (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$</i>	<i>135±20</i>
$\rho_1 (\text{kg.m}^{-3})$	2300
$C_{p1} (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	650
$R_{th1} (\text{K.m}^2.\text{W}^{-1})$	1.10^{-10}

Tableau 2 : propriétés thermophysiques utilisés dans le modèle multicouche pour l'échantillon1

3.2. Test de l'échantillon 2

	<i>Échantillon2</i>		<i>Échantillon3</i>	
	Ti	Si cristallin	W	Si poreux
<i>λ estimée ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$</i>	<i>30</i>	<i>130</i>	<i>200</i>	<i>73</i>
$\rho (\text{kg.m}^{-3})$	4500	2300	19300	1610
$C_p (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	523	650	133	650
$R_{th} (\text{K.m}^2.\text{W}^{-1})$	$1,0.10^{-8}$		$3,2.10^{-7}$	

Tableau 3: propriétés utilisés dans le modèle multicouche pour échantillon2 et échantillon3.

Comme précédemment, la relaxation de la température de surface (Ti) donnée en figure 8 permet, en utilisant le modèle d'identification à deux couches et une résistance de contact, de déterminer une deuxième fois la valeur de la conductivité thermique du substrat qui est le silicium cristallin. Les données d'entrée (masse volumique et capacité thermique massique du titane et du silicium cristallin) sont listées dans le tableau 3. Les valeurs estimées ici sont de $130 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour λ_2 et de $1.10^{-8} \text{ W.m}^2.\text{K}^{-1}$ pour R_{th2} . Ces valeurs sont obtenues pour une fluence laser de 180 mJ.cm^{-2} .

3.3. Étude de sensibilité

L'étude de sensibilité du modèle aux paramètres λ et R_{th} montre que les variations de la résistance de contact affectent fortement l'élévation de température de surface ainsi que sa durée de relaxation. Il devient ainsi impossible de confondre le thermogramme expérimental avec le thermogramme numérique pour des valeurs erronées. Actuellement nous travaillons sur la variation de l'épaisseur de la couche mince afin d'évaluer plus finement cette grandeur (R_{th}).

En travaillant sur les valeurs de la conductivité thermique du substrat 2 (figure 9), le temps de relaxation ne change quasiment pas alors que température maximale atteinte après un pulse laser augmente jusqu'à 10°C, pour une variation de 15% de la valeur de la conductivité thermique. Ce qui permet de fixer largement les ordres de grandeur de l'incertitude de mesure. Notons que cette étude de sensibilité est menée pour l'échantillon 2, car il s'agit du cas de mesure le plus difficile à cause de la conductivité thermique relativement importante du substrat.

3.4. Propriétés thermiques du silicium poreux

La figure 6 montre une couche mince de titane (300nm) déposée sur du silicium poreux. Le titane déposé ne constitue pas une couche homogène ce qui rend les mesures pas fiables. Pour pallier ce problème, un dépôt de tungstène de 300nm est déposé par pulvérisation magnétron. Cette couche étant continue, permet d'éviter le problème d'interaction photon/phonon ou photon/pores. Le contact n'étant pas parfait, une fluence légèrement forte peut entraîner l'ablation de la couche. Par conséquent, la fluence laser utilisée pour la caractérisation thermique est de l'ordre de 50 mJ.cm⁻². La figure 10 montre les variations de température après un tir laser.

Dans le tableau 3, figurent les valeurs expérimentales des conductivités thermiques obtenues d'après cette méthode ainsi que les propriétés physiques utilisées dans le modèle pour la couche de tungstène et le silicium poreux. A noter que la valeur de masse volumique du silicium poreux a été calculée en respectant la porosité selon l'équation 2 :

$$(\rho C_P)_{eff} = (\rho C_P)_{Si} (1 - \text{porosité}) \quad [2]$$

La valeur relativement grande de la résistance de contact explique la mauvaise adhérence entre le substrat et la couche de tungstène. La conductivité thermique du silicium poreux est plus deux fois plus petite que celle théorique du silicium cristallin (145 W.m⁻¹.K⁻¹).

4. Figures

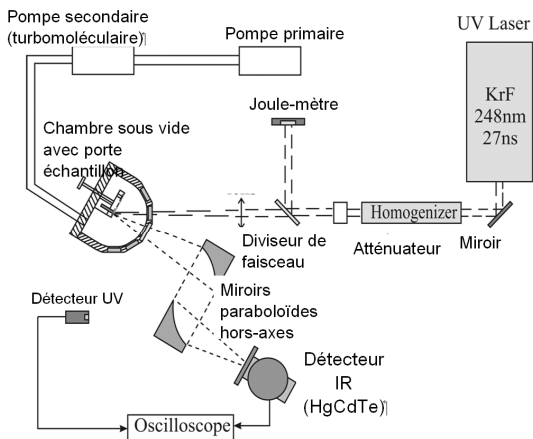


Figure 1: Dispositif expérimental

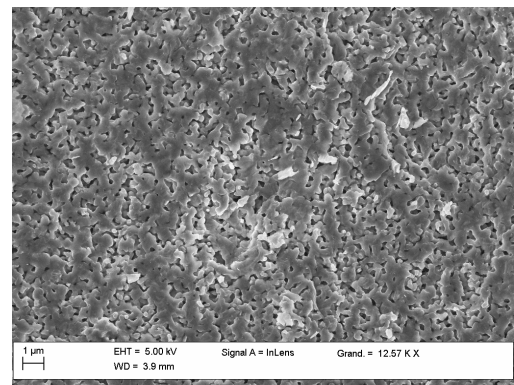


Figure 2: Image MEB du silicium poreux

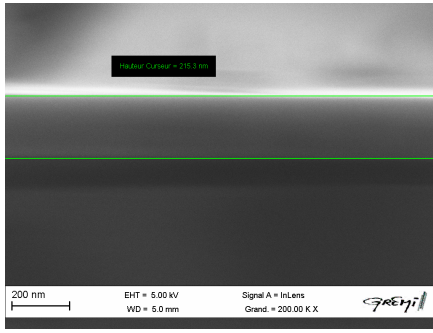


Figure 3: Image MEB transverse Ti/Si cristallin

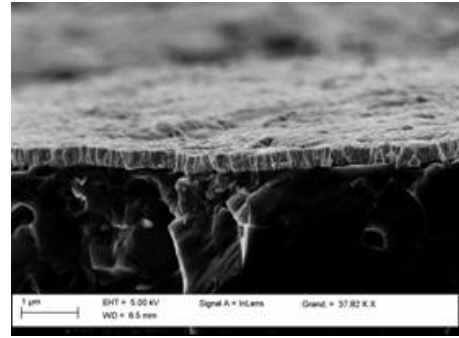


Figure 4: Image MEB transverse W/Si poreux

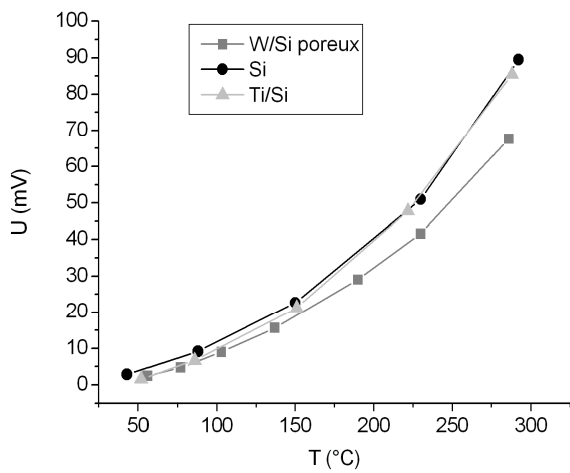


Figure 5 : Courbes de calibration du Si, Ti/Si et W/Si poreux

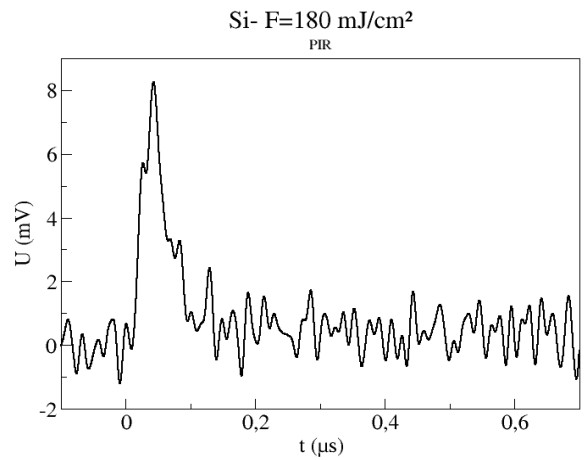


Figure 6: Signal brut en sortie du détecteur IR après un tir laser

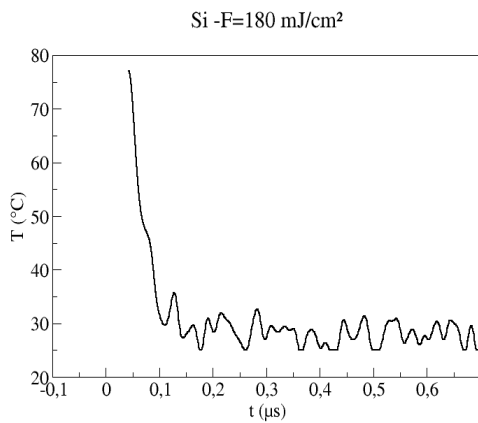


Figure 7: Relaxation de la température de surface du Si cristallin

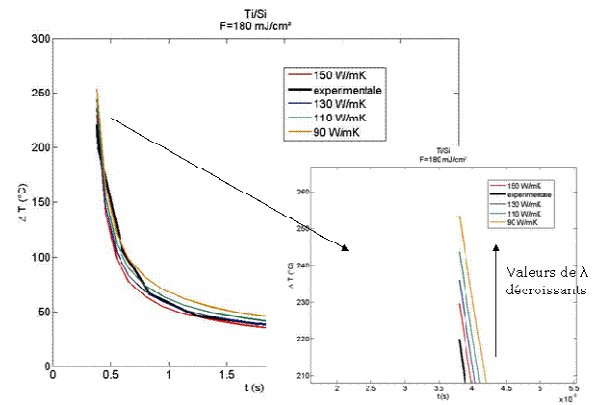


Figure 8: Evolution temporelle de la température de surface de l'échantillon 2 et sensibilité à λ substrat

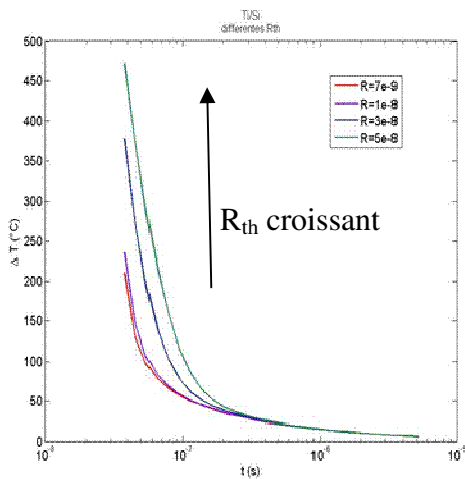


Figure 9: Évolution temporelle de la température de surface de l'échantillon 2, et sensibilité à R_{th}

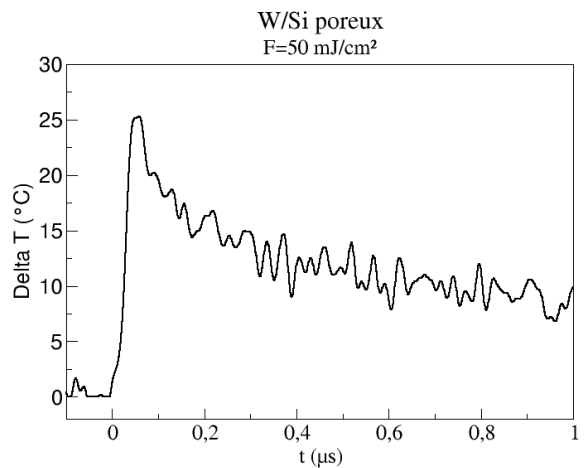


Figure 10: Évolution de la température de surface de l'échantillon 3 après un tir laser ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons déterminé la conductivité thermique du silicium microporeux par une méthode photothermique pulsée. La conductivité thermique obtenue est deux fois plus faible que celle du silicium cristallin. Cette propriété d'isolation est attribuée au procédé de fabrication par frittage de micro-cristallites, ainsi qu'à la présence de l'air dans les microporosités. La sensibilité du modèle d'identification à la résistance thermique de contact et à la conductivité thermique du substrat est étudiée afin de cadrer la dispersion des valeurs identifiables. Nos travaux futurs porteront sur la corrélation entre morphologie et propriétés de conduction, ainsi que sur l'effet de la pression et de différents types de gaz.

Références

- [1] H. Hamadeh, M. Naddaf, A. Jazmati, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 245108 (5pp)
- [2] Hei Wong, V. Filip, C.K. Wong, P.S. Chung, *Microelectronics Reliability* 47 (2007) 1-10
- [3] Philippe M. Fuchet, *Journal of Luminescence* 70 (1996) 294-309
- [4] E. Guillermain, thèse de l'Université de Lyon (2007)
- [5] A. Wolf, R. Brendel, *Thin Solid Films* 513 (2006) 385-390
- [6] V. Lysenko, PH. Roussel, G. Delhomme, V. Rossokhaty, V. Strikha, A. Dittmar, D. Barbier, N. Jaffrezic-Renault, C. Marelt, *Sensors and Actuators A* 67 (1998) 205-210
- [7] G. Kaltsas, A.G. Nassiopoulou, *Sensors and Actuators* 76 (1999) 133-138
- [8] K. Ziouche, M. Yala, M. Hafar, P. Godts, D. Leclercq, *Congrès Français de Thermique, SFT 2006, île de Ré, 16-19 mai 2006*
- [9] R. Dussart, X. Melhaoui, T. Tillocher, Ph. Lefauchaux, M. Boufnichel, P. Ranson, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1128.
- [10] G. Gautier, P. Leduc, J. Semai, L. Ventura, *Phys. Stat. Sol.* © 5, No. 12, 3667-3670 (2008) / DOI 10.1002/pssc.200780143
- [11] Victor S. Y.Lin, Kianoush Moteshareei, Keiki-Pua S. Dancil, Michael J. Sailor, M.Reza Ghadiri, *Science*, vol 278, 31 october 1997
- [12] U. Bernini, P. Maddalena, E. Massera, A. Ramaglia, *Optics communications* 168(1999)305-314
- [13] J. Randrianalisoa, D. Baillis, *Journée du GDR CNRS 2503, Thermique des Nanosystèmes et Nanomatériaux ESPCI, Paris, 2007*
- [14] J. Martan, N. Semmar, C. Leborgne, E. Le Menn, J. Mathias, *Applied Surface Science* 247 (2005) 57-63
- [15] J. Martan, N. Semmar, C. Boulmer-Leborgne, P. Platin, E. Le Menn, *Nanosecond and Microscale Thermophysical Engineering*, 10: 1-12, 2006
- [16] D.L. Balageas, J.C. Krapez, P. Cielo, *J. Appl. Phys.* 59 (2), 1986