

Optimisation de l'identification de la conductivité thermique d'un tapis de nanotubes de carbone par méthode photothermique pulsée

Eliane AMIN-CHALHOUB, Nadjib SEMMAR*, Agnès PETIT, Mireille GAILLARD, Chantal BOULMER-LEBORGNE

Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, UMR-6606, CNRS-université d'Orléans
14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

(*correspondant : nadjib.semmar@univ-orleans.fr)

Résumé – Ce travail consiste à déterminer la conductivité thermique d'un tapis dense de nanotubes de carbone (NTCs), élaboré par un procédé multitechnique PLD (catalyseur)-PECVD (nanotubes de carbone). La caractérisation de ce tapis est réalisée par une méthode photothermique pulsée qui consiste à irradier la surface de l'échantillon avec un faisceau laser pulsé homogénéisé et de capter la réponse thermique de la surface grâce à un détecteur IR rapide (3 ns). L'évolution temporelle de la réponse thermique est alors comparée à celle issue d'un modèle analytique multicouche afin de déterminer la conductivité thermique du tapis de NTCs. Au préalable, un dépôt de couche mince métallique (titane) s'avère indispensable pour réaliser une telle mesure de température de surface. Néanmoins, nous montrons que la prise en compte du profil temporel du faisceau laser dans le modèle peut être déterminant pour optimiser (minimisation de l'erreur au sens des moindres carrés) la valeur de la conductivité thermique qui est comprise entre 200 et 300 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Nomenclature

c_p	capacité thermique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	t	temps, s ou ns
ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$	T	température, $^{\circ}C$
k	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	L	épaisseur, m
a	diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$	l_p	profondeur de l'onde thermique, m
R_{th}	résistance thermique de contact, $K.m^2.W^{-1}$	Indice:	i pour le milieu considéré (dépôt 1 ou substrat 2)
τ	temps d'interaction du laser, ns		

1. Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) possèdent des propriétés physiques, thermiques, électriques et mécaniques remarquables qui sont décrites dans la littérature. Du point de vue thermique, un feuillet de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de supposer que leur conductivité doit également être importante dans l'axe du nanotube.

En théorie, le libre parcours moyen du phonon le long des NTC influence la conductivité thermique dans l'axe des NTC. La conductivité est maximale quand la longueur du NTC est supérieure au libre parcours moyen du phonon (entre 200 nm et 700 nm [1, 2, 3]). Dans ce travail, la longueur des NTC est toujours supérieure à 10 μm (la longueur est comprise entre 10 μm et 50 μm avec un diamètre moyen de 20 nm) ce qui ne pose pas de problème quant à la conductivité thermique axiale.

Contrairement au NTC monoparois qui peuvent présenter un comportement métallique ou bien semi-conducteur [4] en fonction du type d'enroulement des feuillets de graphène, les NTC multiparois présentent statistiquement toujours un caractère métallique et peuvent supporter des densités de courant très importantes. Il a été démontré expérimentalement, qu'un tapis de NTC peut supporter une densité de courant de $10^9 A.cm^{-2}$ [5], valeur extrêmement élevée comparée à celle du cuivre massif ($10^6 A.cm^{-2}$) [6].

Des travaux de simulation montrent que, mécaniquement, ces derniers peuvent être soumis à

d'importantes contraintes (longitudinales ou transversales) sans montrer de signe de déformation plastique, de rupture fragile et/ou de réarrangement atomique [7, 8].

Les travaux menés pour étudier les différentes propriétés des NTC restent jusqu'à présent rares. Ainsi l'absence de données expérimentales concernant leurs propriétés thermophysiques constitue un blocage au niveau de l'exploitation des NTC pour la nano-électronique. Dans ce travail nous nous intéresserons à l'étude des propriétés thermophysiques d'un tapis de NTC multifeuilletés avec une méthode photothermique pulsée.

2. Méthode d'élaboration

Dans cette étude, les tapis de NTC sont obtenus en plusieurs étapes sur un substrat de Si_3N_4 pré-déposé sur silicium monocristallin [9] : un film mince de fer de l'ordre d'une dizaine de nanomètres est déposé à température ambiante par PLD (Pulsed Laser Deposition) en vide secondaire. Ce dépôt métallique de fer (catalyseur) est alors chauffé progressivement jusqu'à 700°C *in-situ* ce qui induit une structuration en nano-agrégats. La croissance des NTC est alors réalisée par RF-PECVD (Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sous atmosphère d'éthylène/hydrogène à une température autour de 700°C à environ 150 Pa. Selon les conditions de débit de gaz, de puissance RF imposées et du temps de croissance, la longueur des nanotubes de carbone peut varier entre une dizaine et une cinquantaine de micromètres.

3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour la détermination des propriétés thermophysiques d'un tapis de NTCs est basé sur une méthode photothermique pulsée : la pyrométrie infrarouge rapide (PIR) [10]. En effet, les méthodes photothermiques pulsées sont des méthodes rapides qui ne détériorent pas l'échantillon étudié et peuvent être appliquées à des matériaux massifs aussi bien qu'à des couches minces. Cette méthode consiste à chauffer l'échantillon fixé sur porte substrat multi-cible et confiné dans une cavité hémisphérique (fig.1), avec un laser pompe pulsé et détecter le rayonnement thermique avec un système de détection rapide.

Le laser pompe utilisé comme une source de chaleur est un laser excimer pulsé KrF dont la longueur d'onde est de 248 nm avec un temps d'interaction de 30 ns. Son taux de répétition peut être ajusté entre 1 et 40 Hz avec une énergie modulable de 100 à 400 mJ.

Le faisceau laser passe tout d'abord par un homogénéiseur de faisceau dans le but d'avoir une distribution énergétique spatialement homogène de type « top hat ». La zone d'analyse est donc chauffée de manière uniforme. Le faisceau KrF passe ensuite par un atténuateur réglable et une lentille qui le focalise vers le centre de l'échantillon.

Le face avant de l'échantillon étant chauffée par le faisceau laser, émet des radiations thermiques IR qui sont focalisées à l'aide de deux miroirs paraboloides hors axe vers la zone sensible d'un détecteur IR. La sortie du détecteur ne permet pas de connaître directement la valeur de la température de surface car chaque échantillon étudié est caractérisé par une émissivité différente. Un étalonnage est systématiquement réalisé pour chaque échantillon étudié.

4. Résultats

4.1 Type d'échantillon étudié

Le tapis de NTCs étudié présente une porosité de 70% et une hauteur des NTC de l'ordre de 25 μm avec un diamètre moyen des nanotubes d'environ 20 nm. Dans le but d'avoir une absorption

homogène de l'énergie du faisceau laser, une couche mince métallique est déposée à la surface. En effet, lorsque le faisceau laser arrive à la surface, dans le cas des matériaux nanostructurés, l'élévation de la température à la surface n'est pas homogène, ce qui peut créer des zones très chaudes et des zones dont la variation de température n'est pas significative. Par conséquent, la couche métallique déposée chauffe le substrat de façon homogène et uniquement par conduction.

Dans ce travail, les mesures sont réalisées sur un échantillon composé d'une couche de titane de 600 nm d'épaisseur déposée par PVD (plasma vapour deposition) sur le tapis de NTCs comme le montre la figure 2.

4.2 Méthode d'identification

Dans cette étude, un modèle analytique d'identification 1D [11] est utilisé dans le but de déterminer trois paramètres thermophysiques : la conductivité thermique, le produit de la capacité calorifique massique et de la masse volumique ainsi que la résistance thermique de contact entre les deux milieux considérés.

En supposant que le système est adiabatique (isolation thermique sur toutes les faces sauf la face avant sur laquelle arrive le flux de chaleur [11]), la résolution de l'équation de la chaleur (équation 1) ainsi que les conditions aux limites (un flux de chaleur sur la face avant de la couche mince, une résistance thermique de contact et une isolation thermique sur la face arrière du substrat) permet, à partir de la variation de la température à la surface, de déterminer les propriétés thermophysiques de l'un des deux milieux (milieu 1 : couche mince, milieu 2 : tapis de NTCs) en connaissant les propriétés thermophysiques de l'autre milieu.

$$k_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} = \rho_i c_{pi} \frac{\partial T_i}{\partial t} \quad (1)$$

La variation relative de la température de surface ($V(t)$) d'un échantillon après une excitation thermique est fonction des trois paramètres thermophysiques à déterminer.

$$V(t) = \frac{T_1(-L, t)}{T_{inf}} = f(k_i, (\rho c_p)_i, R_{th}) \quad (2)$$

Un algorithme d'optimisation qui recherche le meilleur ajustement entre le modèle théorique et les mesures expérimentales de la température de surface (en minimisant l'erreur quadratique) a été appliqué en faisant varier les propriétés thermophysiques du substrat.

La couche de titane ayant une épaisseur de 600 nm, ce qui correspond à une profondeur de pénétration de l'onde thermique l_p :

$$l_p \approx 550 \text{ nm} \quad (l_p = \sqrt{\frac{k}{\rho c_p} \cdot \tau}) \quad (3)$$

Par conséquent, l'onde thermique arrive très atténuée jusqu'au tapis de nanotubes, ce qui rend le modèle peu sensible à certains paramètres thermiques. Pour cela une étude de sensibilité doit être réalisée sur les paramètres recherchés.

4.2.1 Impulsion rectangulaire

Dans cette partie, le modèle appliqué utilise une impulsion de forme rectangulaire pour la détermination de la relaxation de la température de surface.

Après étalonnage, la relaxation temporelle de la température de surface de l'échantillon de Ti/NTC après interaction avec le faisceau laser à une fluence de 150 mJ.cm^{-2} est donnée dans la figure 3 et présente une élévation maximale de température de 300°C . Notons que cette température maximale est celle de la surface (i.e. couche mince du Ti). Dans cette gamme de température, les propriétés thermiques du Ti considérées sont les valeurs moyennées, alors que l'écart maximal à l'interface Ti/NTC reste relativement faible (20 à 30°C).

Détermination de la capacité massique volumique des NTCs et de la résistance thermique de contact

La figure 4 montre les variations du signal thermique temporel émis de la surface de l'échantillon pour différentes valeurs de R_{th} et de ρc_p imposées dans le modèle. Dans cette figure, on remarque nettement que, pour une variation de 20% de la valeur du produit ρc_p ($\pm 1,3 \cdot 10^6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$), le signal délivré par le modèle s'écarte du signal expérimental. Le même phénomène est observé pour une variation de 10% de R_{th} ($3,75 \cdot 10^{-8} \text{ K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$).

Détermination de la conductivité thermique

Une étude est faite dans une large gamme de valeurs de conductivités thermiques comprises entre 100 et 2000 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Les courbes délivrées par le modèle ne varient pas quelle que soit la valeur de k ce qui rend la détermination de ce paramètre impossible. D'où la nécessité de réaliser l'adaptation modèle/structure multicouche, comme l'ajustement de l'impulsion laser.

Une étude de sensibilité est menée sur les paramètres thermiques. L'écart quadratique entre la $(n+1)^{\text{ième}}$ valeur de R_{th} et la $(n)^{\text{ième}}$ valeur, est plus prononcée dans la zone limitée entre 10^{-8} et 10^{-6} ($\text{K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$). Dans le cas de la conductivité thermique des NTC, l'écart quadratique bien que globalement faible présente une valeur maximale autour de $250 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Contrairement au cas de la résistance de contact et du produit ρc_p , le modèle semble peu sensible aux variations de la conductivité thermique au delà de $200 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Néanmoins, ceci tend à montrer que ces structures NTC possèdent une bonne conductivité thermique apparente pour une porosité moyenne de 70%.

4.2.2 Impulsion du laser KrF

En utilisant le profil du laser KrF, le modèle devient plus sensible à la conductivité thermique du substrat des NTCs. La figure 6 montre que sur une plage de conductivité thermique du tapis de NTCs comprises entre 100 et 300 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, le modèle se rapproche bien des valeurs expérimentales mesurées pour $k = 300 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La prise en compte la forme réelle de l'impulsion laser dans le modèle théorique a permis de déterminer une valeur optimale de la conductivité thermique des NTCs. Les propriétés thermophysiques d'un tapis de NTCs déterminées dans ce travail sont résumées dans le tableau 1.

$k \text{ (W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\rho c_p \text{ (J.K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$	$R_{th} \text{ (K.m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$
250±50	(1,3±0,1).10 ⁶	(3,75±0,15).10 ⁻⁸

Tableau 1: Propriétés thermophysiques d'un tapis de NTCs

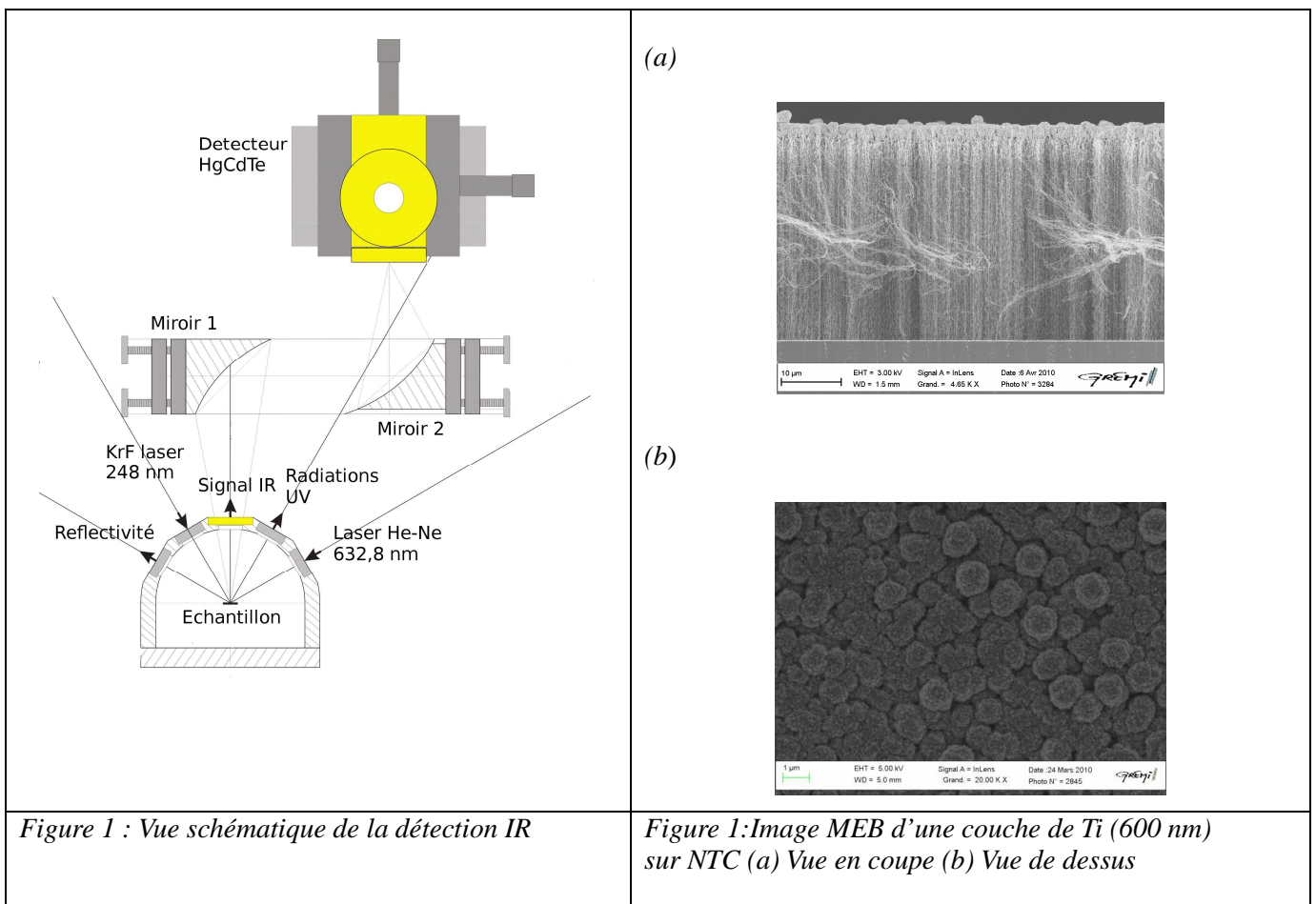
5. Conclusion

Dans ce travail, la méthode PIR a été utilisée pour obtenir la variation de la température de surface d'un échantillon composé d'une couche de titane déposée sur un tapis de NTCs. En utilisant un modèle d'identification 1D qui prend en compte la distribution énergétique temporelle de l'impulsion du laser pompe KrF, les propriétés thermophysiques ont été déterminées. La valeur de la conductivité thermique obtenue correspond aux valeurs trouvées dans la littérature [2, 12, 13, 14]. Dans le but d'augmenter la profondeur de pénétration de l'onde thermique et par conséquent sonder plus en profondeur le tapis de NTCs, il convient soit d'utiliser une couche mince possédant une diffusivité élevée (Ni, W,...), ou bien d'augmenter le temps d'interaction du laser pompe. Ces deux propositions font l'objet des travaux en cours.

Références

- [1] Z.-c. Tu and Z.-c. Ou-Yang, *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 23, p. 233407 (2002)
- [2] J. Che, T. Cagin, and W. A. G. III, *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, p. 65 (2000)
- [3] Y.-H. Kim and K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 15, p. 153404 (2001)
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 4, pp. 2044–2050 (1996)
- [5] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, , and R. E. Smalley, *Phys.Rev.B*, vol. 55, pp. R4921–R4924 (1997)
- [6] C. BERNARD, Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1, 2007
- [7] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 2511–2514 (1996)
- [8] R. Dianoux, Ph.D. dissertation, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2004
- [9] C. Leborgne, N. Semmar, E. Amin-Chalhoub, H. Mbtsi, a. A. P. M. Gaillard, E. Millon, and J.-B. Quoirin, Actes *Matériaux* 2010, Nantes.
- [10] N. Semmar, M. Tebib, J. Tesar, N. Puscas, and E. Amin-Chalhoub, *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 5549–5552 (2009)
- [11] D. L. Balageas, J. C. Krapez, and P. Cielo, *Journal of Applied Physics*, vol. 59, pp. 348–357 (1986)
- [12] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 4613–4616 (2000)
- [13] T. Tong, Y. Zhao, L. Delzeit, A. Kashani, and M. Meyyappan, *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES*, vol. 30, p. 1 (2007)
- [14] J. Hone, M. Llaguno, M. Biercuk, A. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, and J. Fischer, *Appl. Phys. A*, vol. 74, pp. 339–343 (2002)

Liste des figures



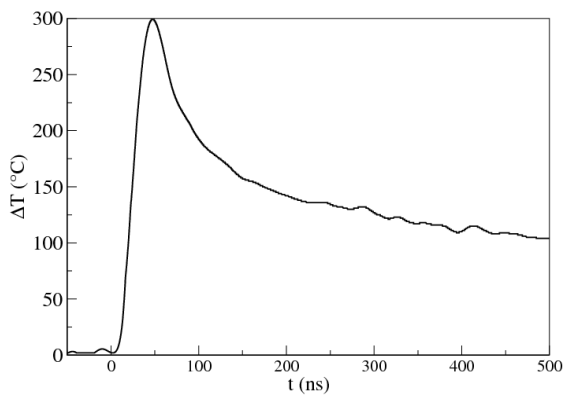
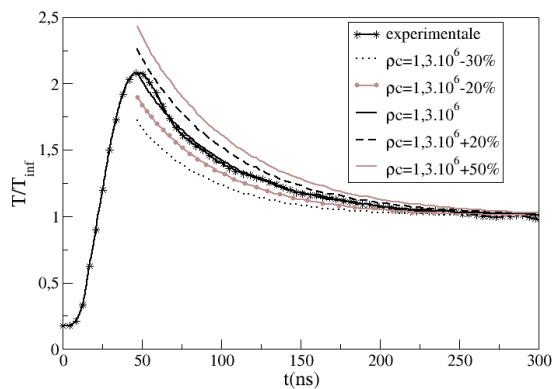


Figure 3: Variation de la température de surface de l'échantillon Ti/NTC après un tir laser à 150 mJ/cm²

(a)



(b)

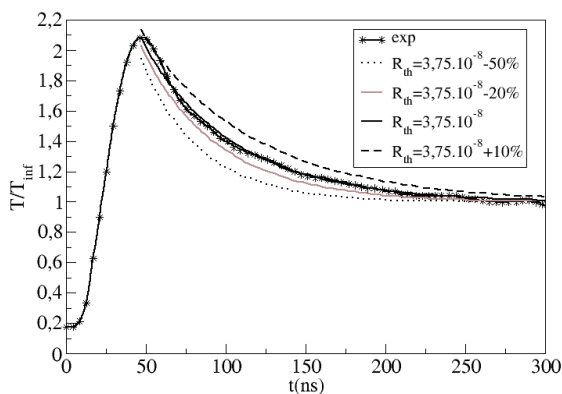


Figure 4: Comparaison de la relaxation temporelle de (T/T_{inf}) expérimentale et simulée pour différentes capacités calorifiques (a) et différentes résistances thermiques de contact

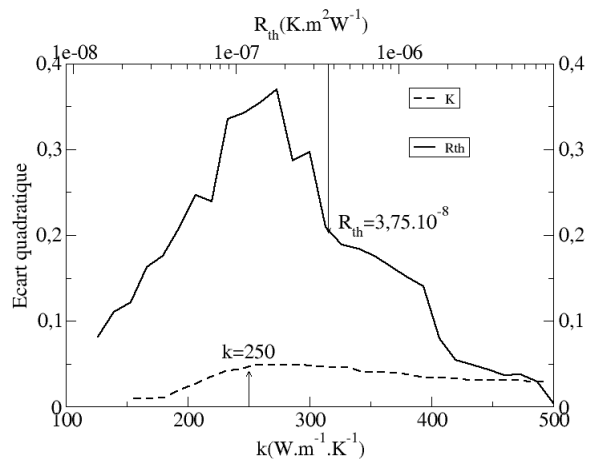


Figure 5: Etude de sensibilité pour des deux paramètres R_{th} et k du substrat (NTC).

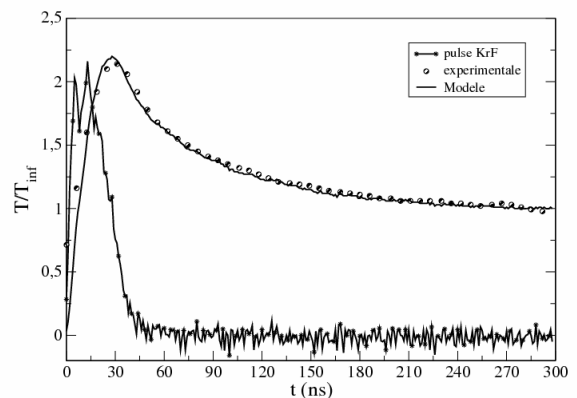


Figure 6: Prise en compte de la distribution 'vraie' de la densité de puissance laser et comparaison des températures normalisées expérimentale et simulée

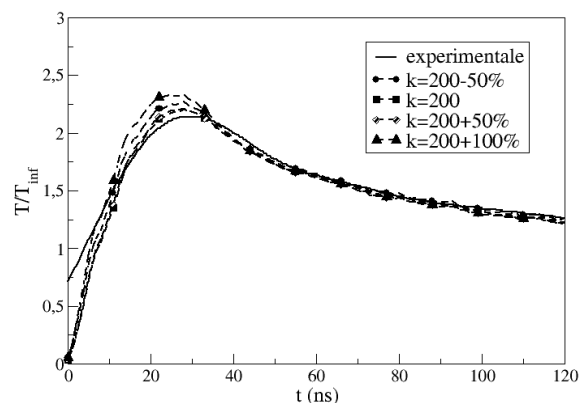


Figure 7: Evolution de la température de surface expérimentale normalisée comparée à celle simulée pour différentes valeurs de la conductivité du substrat de NTC