HAL open science

Thermique et thermodynamique des nanosystèmes

Olivier Bourgeois

To cite this version:

Olivier Bourgeois. Thermique et thermodynamique des nanosystèmes. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. tel-00366269

HAL Id: tel-00366269

https://theses.hal.science/tel-00366269v1

Submitted on 6 Mar 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches

Université Joseph Fourier
Grenoble I

Spécialité : Physique de la matière condensée

soutenue par

Olivier Bourgeois

le 9 octobre 2008

Thermique et Thermodynamique des Nanosystèmes

Composition du jury :

Giancarlo Faini	Rapporteur
Jérôme Lesueur	Rapporteur
Charles Simon	Rapporteur
Joël Chevrier	Examinateur
Hugues Pothier	Examinateur
Javier Rodríguez-Viejo	Examinateur

préparée à l'Institut NÉEL, CNRS-UJF - GRENOBLE

Ce travail est dédié à Jacques Chaussy

Table des matières

Avant-propos et remerciements 3

1 Physique thermique : principes et méthodes expérimentales 7
1.1 Introduction 7
1.2 Physique thermique aux basses températures 8
1.2.1 Aspects thermodynamiques à l'équilibre 8
1.2.2 Aspects thermiques hors-équilibre 11
1.3 Comment sonder les propriétés thermiques par des mesures électriques ? . . 17
1.3.1 Thermométrie 17
1.3.2 Mesure de chaleur spécifique à l'échelle du nanomètre à basse température 19
1.3.3 Mesures de conductance thermique sur des échantillons nanométriques 22
1.3.4 Conclusions sur les méthodes et les objectifs 27

2 Transport de phonons dans des structures de basses dimensionnalités 28
2.1 Introduction 28
2.2 Dispositif expérimental 29
2.3 Conductance thermique de nanofils de silicium 30
2.4 Effets de bords sur le transport des phonons à basse température 32
2.5 Variation en température de la conductance thermique 34
2.5.1 Accord modèle-expérience 34
2.5.2 Conduction thermique parasite du NbN 37
2.5.3 Coefficients de transmission 37
2.6 Cristaux phononiques 37
2.7 Conclusion 38

3 Supraconductivité mésoscopique 39
3.1 Calcul de la chaleur spécifique pour des objets supraconducteurs mésoscopiques à partir de la théorie de Ginzburg-Landau 40
3.2 Le capteur de capacité calorifique 44
3.3 Transition de phase et état métastable- I Anneaux mésoscopiques 45
3.3.1 Transition de phase multi-vortex 45
3.3.2 Décalage en fréquence des variations de capacité calorifique 46
3.4 Transition de phase et état métastable- II Disques Mésoscopiques 48
3.5 Signature thermique de l'effet Little-Parks- I Anneaux supraconducteurs . 50
3.6 Signature thermique de l'effets Little-Parks- II Disques supraconducteurs . 51

4 Nanomagnétisme : mesures thermiques 53
4.1 Introduction 53
4.2 Capteur, thermométrie et caractérisation 54
4.2.1 Thermométrie NbN et DLC 54

4.2.2 Le capteur membrane parylène 55
4.3 Mesure sur des micro-cristaux 56
4.4 Mesure de dégagement de chaleur 57

5 Perspectives et projets scientifiques 58
5.1 Signature thermique de courants permanents 58
5.2 Transition du second ordre dans des nanophases : magnétisme et supraconductivité 60
5.2.1 Température de Néel sur des films ultra-minces d'oxyde de cobalt . 61
5.2.2 Transition de phase du second ordre dans des couches supraconductrices 2D 61
5.3 Mesures de conductance thermique et de capacité calorifique d'un nano-objet unique en dessous du Kelvin 62
5.4 Conclusions 63
BIBLIOGRAPHIE 65

Avant-propos et remerciements

J'ai intégré le Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT, UPR5001) depuis le 1er octobre 2001, suite à mon embauche au CNRS en tant que CR2 sur le projet d'Etudes thermodynamiques d'objets nanostructurés sous la direction de Jacques Chaussy. Je tiens donc tout d'abord à le remercier car c'est grâce à lui que nous avons pu mettre en place ce groupe cohérent autour d'une thématique qui, grâce à des sujets très différents (de la physique du solide basse température à la biophysique), permet des interactions nombreuses et créatives.

Ce rapport porte sur les années 2001/2006 de mon activité au sein de ce laboratoire, puis au sein de l'Institut NÉEL depuis début 2007.

Ces projets de recherche touchent à la physique du solide fondamentale à très basses températures. J'étudie les conséquences des basses dimensionnalités sur les propriétés thermiques par une approche innovante basée sur la thermique et la thermodynamique. La réduction en taille de ces systèmes quantiques impose des modifications dans les comportements thermiques de ces objets poussés à leur extrême limite. Ces concepts fondamentaux de nanothermodynamique sont à l'heure actuelle très mal maîtrisés, et c'est par le développement d'outils expérimentaux originaux (nanotechnologie et instrumentation de très haute sensibilité) que l'on peut y parvenir.

Il est important de mentionner que les thèmes de recherche présentés dans ce rapport font l'objet d'un travail au sein de l'équipe Thermodynamique des Petits Sytèmes (TPS). Je tiens donc à remercier tout particulièrement les thésards (Florian Ong, Jean-Savin Heron et Germain Souche) et le post-doctorat (Aitor F. Lopeandia) ou de stagiaires (Sarah Suck, Alexandre Berkesse, Hossein Ftouni, Simona Popa, Clément Pribat, Sophie Tencé, Mickael Tourniol) qui travaillent ou ont travaillé sur ces thèmes ; c'est leur travail qui est présenté ici. Dans notre nouvelle équipe, la volonté de comprendre ce qui se passe à petite échelle n'est pas uniquement appliquée à la physique du solide à basse température mais aussi aux systèmes biophysiques pour lesquels les propriétés thermodynamiques sont fortement dépendantes des dimensions des objets étudiés ; c'est cette problématique scientifique qui nous a animés lors de la création de cette équipe TPS au sein du département Matière Condensée et Basse Température (MCBT) de l'Institut NÉEL avec mes collègues : Jean-Luc Garden, Hervé Guillou, Jacques Richard et Catherine Villard ; grâce à eux l'environnement scientifique, technique et humain de l'équipe est d'une très grande richesse. Nous collaborons aussi avec de nombreux autres collègues de l'Institut NÉEL ou d'autres laboratoires sans qui ces projets ne seraient pas réalisables : Philippe Gandit, Dominique Givord, Hugues Pothier, Jérôme Mars, Franck Omnès, Christophe Donnet, Florence Garrelie et tous les collaborateurs du projet Sensocarb. Nous avons ausi beaucoup appris de nos discussions avec nos collègues théoriciens : Sergey Skipetrov, Natalio Mingo, Sebastian Volz.

Les travaux présentés ici font toujours appel à d'importants développements de nanotechnologie, d'instrumentation fine et de cryogénie. La contribution des pôles a, par conséquent, été décisive en particulier sur la fabrication du capteur en parylène par E. André. Le pôle Capteur Thermométrique et Calorimétrie dirigé par Jean-Luc Garden (dont font partie Emmanuel André et Pierre Lachkar) joue un rôle quotidien dans la réalisation des dispositifs. De même le pôle de nanofabrication Nanofab dirigé par Thierry Fournier (dont font partie Thierry Crozes, Khaled Ayadi, Bruno Fernandez et Christophe Lemonias) joue un rôle déterminant dans la mise au point des nanocalorimètres. Enfin le pôle électronique dirigé par Olivier Exchaw (plus particulièrement Christophe Guttin, Jean-Luc Mosselin et Maurice Grolier) nous aide à mettre au point les chaînes de mesures

et le pôle cryogénie dirigé par Guillaume Donnier-Valentin (plus particulièrement Pierre Brosse-Maron et Anne Girardin) ont construit un grand nombre de systèmes de mesure spécifiques pour nos activités (réfrigérateur Helium 3, canne de dépôt à froid, calorimètre, bobine de champ etc...) C'est grâce à toutes ces personnes que les projets peuvent aboutir. Le développement d'expériences à fort développement expérimental n'est possible que dans une structure riche en compétences techniques et donc repose sur les ingénieurs et techniciens du laboratoire.

Le mémoire est organisé comme suit : le premier chapitre décrira la physique propre aux basses températures ainsi qu'une présentation comparée des différentes techniques expérimentales disponibles à ces températures ; une attention particulière sera portée aux techniques expérimentales utilisées par la suite. Le deuxième chapitre décrira nos expériences de mesures de conductance thermique sur des nanofils, le troisième chapitre portera sur les mesures de chaleur spécifique sur des nano-objets supraconducteurs, le quatrième chapitre présentera le capteur en parylène et les premières mesures sur des systèmes magnétiques et enfin le dernier chapitre fera une brève revue des perspectives et projets que j'envisage pour les années à venir.

Curriculum Vitae

Olivier Bourgeois

Chargé de Recherche 1ère Classe depuis 01/10/2005
Institut NÉEL (CNRS), 25 av des Martyrs, BP166, 38042 Grenoble Cedex09
Mel : olivier.bourgeois@grenoble.cnrs.fr, Tel : (33) 4 76 88 12 17, Fax : (33) 4 56 38 70 87.
Site web : http ://www.neel.cnrs.fr/spip.php ?rubrique78
Adresse personnelle : 7 rue Roche Veyrand, 38380 Saint Laurent du Pont
Né le 02-02-1971 à Valence (France), marié, trois enfants.

Thèmes de Recherche

- Thermodynamique et thermique en physique mésoscopique : cohérence de phase, quantification du flux dans des nano-objets supraconducteurs et métalliques par des mesures très haute sensibilité de chaleur spécifique, transition de phase aux basses dimensionnalités.
- Conduction thermique quantique : nanofils de silicium suspendus, mesure de quantification de la conductance thermique à très basse température, piégeage des phonons etc
- Nanomagnétisme : étude thermique des processus de renversement d'aimantation dans des systèmes modèles par des mesures fines de dégagement de chaleur.
- Transition supraconducteur-isolant/Instrumentation : matériau supraconducteur/métal isolant à basse et haute température, thermométrie fine, mesures à bas niveau de bruit.
- Nanofabrication : développement de nouvelles structures à l'échelle du nanomètre et de nouveaux capteurs haute performance de très petites dimensions.

Situation professionelle

- 2006/2008 Chargé de Recherches 1ère classe à l'Institut NÉEL, CNRS.
- 2001/2006 Chargé de Recherches 2ème et 1ère classe au CRTBT, CNRS.
- 1999/2001 Post-Doctorat au laboratoire de Robert C. Dynes (University of California San Diego).
- 1996/1999 Doctorat en physique de l'état solide. Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble, France.

Encadrement de la Recherche

- **Direction de thèse** : Florian Ong (thèse soutenue en 2007), Jean-Savin Heron (soutenance prévue pour 2009) et Germain Souche (soutenance prévue pour 2010).
- **Encadrement post-doctorat** : Aitor F. Lopeandia (2007-2010) sur Bourse José Castillejo et Bourse Marie Curie
- **Encadrement stages** M1 et M2, ainsi que Diplom Arbeit (une dizaine)
- **Responsable** Equipe Thermodynamique des Petits Systèmes (depuis 2006)

Publications Significatives

- H. Rabani, F. Taddei, O. Bourgeois, R. Fazio and F. Giazotto, *Phase dependent*

electronic specific heat in mesoscopic josephson junctions, Phys. Rev. B **78**, 012503 (2008)

- F.R. Ong and O. Bourgeois, *Topology effect on the heat capacity of mesoscopic superconducting disks*, EuroPhys. Lett. **79**, 67003 (2007)
- J.-L. Garden, J. Richard, H. Guillou, and O. Bourgeois, *Non-equilibrium heat capacity of polytetrafluoroethylene at room temperature*, Thermochim. Acta 461, 122 (2007)
- O. Bourgeois, Th. Fournier, and J. Chaussy, *Measurements of the thermal conductance of silicon nanowires at low temperature*, J. Appl. Phys. **101**, 016104 (2007)
- F.R. Ong, O. Bourgeois, S. Skipetrov and J. Chaussy, *Thermal signatures of Little-Parks effect in the heat capacity of mesoscopic superconducting rings*, Phys. Rev. B **71**, 140503(R) (2006)
- O. Bourgeois, S. Skipetrov, F. Ong and J. Chaussy, *Attojoule Calorimetry of Mesosocopic Superconducting Loops*, Phys. Rev. Lett. **94**, 057007 (2005)
- E. Château, J-L. Garden, O. Bourgeois and J. Chaussy, *Physical kinetics and thermodynamics of phase transitions probed by dynamic nanocalorimetry*, Appl. Phys. Lett. **86**, 151913 (2005)
- W. Guichard, M. Aprili, O. Bourgeois, T. Kontos, J. Lesueur and P. Gandit, *Phase Sensitive Experiments in Ferromagnetic-Based Josephson Junctions*, Phys. Rev. Lett. **90**,167001 (2003)
- O. Bourgeois, A. Frydman, and R. C. Dynes, *Inverse Proximity Effect in a Strongly Correlated Electron System*, Phys. Rev. Lett. **88**, 186403 (2002)
- O. Bourgeois and R. C. Dynes, *Strong coupled superconductor in proximity with a quench-condensed ferromagnetic film : a search for oscillating T_c*, Phys. Rev. B **65**, 144503 (2002)
- O. Bourgeois, P. Gandit, A. Sulpice, J. Chaussy , J. Lesueur, and X. Grison, *Transport in superconductor/ferromagnet/superconductor junctions dominated by interface resistance*, Phys. Rev. B **63**, 064517 (2001)

Chapitre 1

Physique thermique : principes et méthodes expérimentales

1.1 Introduction

La réduction des dimensionnalités de systèmes physiques implique des modifications substantielles des propriétés thermiques. Avec l'engouement pour les nanosciences et en particulier pour la nanophysique, les physiciens et chimistes ont cherché à savoir si la matière possédait les mêmes propriétés à petite échelle que dans les échantillons massifs. Depuis vingt ans de belles illustrations expérimentales de variations de propriétés électriques (magnétiques) ont été obtenues en physique mésoscopique, en matériau ou en magnétisme. En revanche les propriétés thermiques et thermodynamiques restent relativement mal comprises et ce pour plusieurs raisons : il est très difficile de contrôler les flux de chaleur à très petite échelle, les énergies mises en jeu pour des systèmes peu massiques sont très faibles et donc délicates à mesurer, et enfin la manipulation et la fragilité de ces petits systèmes transforme leur mesure en un défi expérimental. C'est ce que nous cherchons à faire dans ce travail.

Nous nous intéressons donc aux propriétés thermodynamiques et thermiques de la matière micro et nanostructurée particulièrement à basse température. Les basses températures permettent de pousser à l'extrême la physique du solide aux basses dimensionnalités dont le comportement va s'éloigner très fortement de celui de la matière massive. Différentes longueurs physiques caractéristiques vont donc jouer un rôle déterminant ; un certain nombre d'entre elles augmentent quand la température décroît et rentrent donc en compétition avec les dimensions des échantillons. Nous pouvons citer les principales :

- le libre parcours moyen des phonons (Λ), (le transport des phonons sera considéré comme étant balistique)
- la longueur d'onde dominante des phonons (λ_{dom})
- le libre parcours moyen des électrons (l_e)
- la longueur de cohérence de phase quantique électronique (L_φ)

Ces grandeurs physiques vont déterminer le comportement thermique et électrique de la matière à froid. Nous devons bien connaître les lois qui régissent leur évolution aussi bien pour la physique que l'on cherche à comprendre que pour le contrôle de la mesure électrique des propriétés thermiques. Nous verrons que certains phénomènes propres aux températures proches du zéro absolu vont perturber les mesures (désadaptation des vitesses des phonons entre deux solides, découplage des bains thermiques phononique et électronique etc...) et doivent être pris en compte pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous insisterons tout particulièrement sur les spécificités thermiques des

petits systèmes, petits par rapport à une longueur physique caractéristique. Généralement, les dimensions intéressantes sont comprises entre le nanomètre et le micron.

La réduction des tailles des systèmes physiques aura des conséquences thermiques que nous analyserons :

- compétition thermodynamique surface/volume (perte du comportement massif)
- conséquences des conditions aux limites sur des nanostructures artificielles
- effet de confinement des phonons sur la chaleur spécifique et la conductance thermique
- importance des fluctuations dans les petits systèmes
- existence de transitions de phase propres aux petites échelles de longueur

De nombreux ouvrages traitent de ce domaine en physique du solide générale [1], physique des basses températures [2, 3] physique des électrons et des phonons [4] et plus particulièrement sur la chaleur spécifique en général [5, 6] ou le transport d'énergie aux nanoéchelles [7] ; il est recommandé au lecteur de s'y référer.

1.2 Physique thermique aux basses températures

Afin de maîtriser les aspects thermiques de la matière condensée à basse température et aux petites échelles de longueur, nous allons tout d'abord décrire les grandes lignes de cette physique à l'échelle macroscopique. Nous étudierons les propriétés thermiques (thermodynamique et transport) pour les deux vecteurs principaux de la chaleur dans les solides : les ondes élastiques du réseau cristallin (phonons) et les électrons.

1.2.1 Aspects thermodynamiques à l'équilibre

La chaleur spécifique des phonons

La description microscopique de la chaleur spécifique, qui se définit comme étant la faculté d'un corps à s'élever en température suite à un apport de chaleur extérieur, n'a été faite qu'au début du XXième siècle. La première théorie est due à Einstein en 1907 qui décrit les solides comme un ensemble d'atomes indépendants qui vibrent à une fréquence bien définie. Cette théorie donne de bons résultats à haute température (comme si on se limitait aux modes optiques), en revanche les observations à basses températures sont très mal décrites. C'est en 1912 que Debye donne une description plus réaliste en décrivant les vibrations élastiques comme un continuum avec une fréquence de coupure qui correspond à la distance interatomique. Ce n'est qu'avec cette théorie que l'on a pu rendre compte de la variation en T^3 de la chaleur spécifique des matériaux isolants électriques à basse température. Nous en donnerons les grandes lignes.

En trois dimensions, à basse température. La chaleur spécifique est donnée par la variation de l'énergie interne en fonction de la température donc par l'équation $C_v = dU/dT$. Nous allons tout d'abord calculer l'énergie interne du solide en supposant que c'est une somme d'oscillateurs harmoniques quantique qui répond à une statistique de Bose-Einstein :

$$U = \sum_k \left(\frac{1}{2}\hbar\omega(\vec{k}) + \frac{\hbar\omega(\vec{k})}{e^{(\frac{\hbar\omega(\vec{k})}{k_B T})} - 1} \right) \tag{1.1}$$

si on traduit cette somme en une intégrale grâce à l'hypothèse de continuum on peut réécrire cette énergie :

$$U = \int_{BZ} \frac{\hbar\omega(\vec{k})}{e^{(\frac{\hbar\omega(\vec{k})}{k_B T})} - 1} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} = \int \frac{\hbar\omega}{e^{(\frac{\hbar\omega}{k_B T})} - 1} D(\omega) d\omega \tag{1.2}$$

on abandonne le premier terme de l'équation 1.1 qui correspond à ce qu'on appelle l'énergie de point zéro qui n'a pas de dépendance en température et par conséquent ne jouera pas sur la chaleur spécifique. Pour un premier calcul à basse température, nous allons supposer que seules les grandes longueurs d'onde de faible énergie (puisque $k_B T$ est faible) sont excitées. Par conséquent l'intégrale que l'on souhaite réaliser sur la première zone de Brilloin (BZ) peut être étendue moyennant une erreur faible sur tout l'espace des k en trois dimensions ($d\vec{k} = 4\pi k^2 dK$, élément infinitésimal de volume).

Nous allons faire d'autres hypothèses, tout d'abord nous considérons une vitesse moyenne du son v_s pour les trois modes de vibration (trois branches acoustiques : deux transverses et une longitudinale, les modes optiques ne sont pas peuplés car ils correspondent à des énergies bien trop grandes par rapport à $k_B T$) et nous supposons une relation de dispersion du type $\omega(k) = v_s k$ justifiée à basse température d'où :

$$U = \frac{6}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{\hbar v_s k^3 dk}{e^{(\frac{\hbar v_s k}{k_B T})} - 1} \tag{1.3}$$

avec un changement de variable on obtient :

$$U = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 v_s^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \tag{1.4}$$

et donc la chaleur spécifique est donnée par :

$$C_{ph} = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3 v_s^3} \tag{1.5}$$

en prenant des hypothèses propres à la physique du solide basse température nous pouvons démontrer qu'à trois dimensions la chaleur spécifique suit une loi en cube de la température, en parfait accord avec l'expérience (voir la figure 1.1).

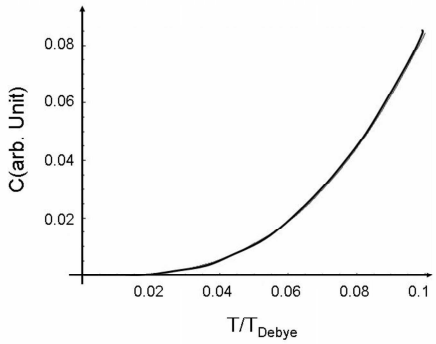

FIG. 1.1 – *Variation de la chaleur spécifique à basse température en fonction de la température normalisée, illustration de la loi en T^3.*

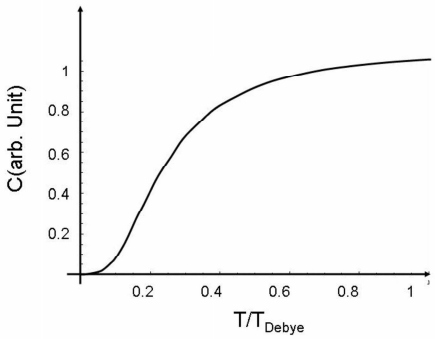

FIG. 1.2 – *Chaleur spécifique en température dans le modèle de Debye.*

Modèle de Debye. Nous allons maintenant décrire le modèle de Debye qui va nous permettre de faire le lien avec les températures plus élevées, les hypothèses sont quasiment

les mêmes : relation de dispersion linéaire, hypothèse d'un continuum. L'intégrale sur l'espace des k devra par contre tenir compte d'une coupure à haute fréquence qui est une conséquence de la structure discrète de la matière. En effet à plus haute température, des niveaux d'énergie plus élevés seront excités mais on ne pourra pas exciter des modes dont la longueur d'onde serait plus courte que la distance interatomique. Cette limite permet de définir un vecteur d'onde maximal (vecteur d'onde de Debye) $k_D^{max} = 2\pi/\lambda_D^{max}$ où λ_D^{max} est la distance interatomique. Ce vecteur d'onde va nous permettre de définir la température de Debye θ_D par $k_B\theta_D = \hbar v_s k_D^{max}$. Au-dessus de cette température nous pouvons dire que tous les modes possibles sont excités dans le cristal. Bien sûr ces hypothèses ne seront valables que si λ_D^{max} est très petit devant les dimensions du solide considéré. L'équation 1.3 devient alors :

$$U = \frac{6}{\pi^2}\int_0^{k_D^{max}} \frac{\hbar v_s k^3 dk}{e^{(\frac{\hbar v_s k}{k_B T})} - 1} \tag{1.6}$$

avec un changement de variable approprié, on trouvera donc pour la chaleur spécifique à toutes températures :

$$C_{ph} = \frac{3}{2\pi^2}\frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3 v_s^3}\int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \tag{1.7}$$

La variation de la chaleur spécifique en fonction de la température est tracée sur la figure 1.2. La limite à basse température de l'équation 1.7 permet de retrouver le résultat obtenu à l'équation 1.5, c'est à dire une variation en T^3 pour $C_{ph}(T)$.

Chaleur spécifique de système de basse dimensionnalité. En fait, nous venons de démontrer que dans le modèle de Debye, la chaleur spécifique est proportionnelle à T^d où d est la dimension de l'objet que l'on considère. Pour savoir si un système plan ou en fil peut être considéré comme 2D ou 1D, il faut comparer la plus petite des dimensions avec la longueur caractéristique intéressante qui est ici la longueur d'onde dominante des phonons. Cette longueur d'onde λ_{dom} correspond au maximum de la densité spectrale d'un rayonnement de corps noir de phonon de type loi de Planck ; λ_{dom} est donc donnée par $\lambda_{dom} = hv_s/2.82k_BT$ (voir [8]).

Ce qui veut dire que pour un système plan comme une membrane lorsque la dimension transverse devient plus grande que λ_{dom} (à suffisamment basse température) le système sera considéré comme un gaz de phonons 2D, et donc sa chaleur spécifique sera quadratique en température (voir [9]). Le spectre de phonon dans la direction perpendiculaire ne peut plus être considéré comme un continuum, il devient donc discret. Ces comportements en T^2 avaient déjà été observés il y a longtemps sur des composés fortement 2D comme le graphite où les différentes couches du matériau sont très découplées (voir [4, 10, 11]).

Pour des systèmes 1D, le raisonnement sera le même, on s'attend à une chaleur spécifique linéaire en température. Sur des systèmes comme les nanotubes de carbone quelques expériences confirment ces prédictions. Une chaleur spécifique linéaire est mesurée sur des nanotubes de carbone multi-paroi par une équipe chinoise [12] jusqu'à très haute température (100K). Ce serait la signature d'une température de Debye très élevée, ce qui est attendu pour des nanotubes de carbone ($T_{Debye} \approx$2300K). Les mesures sur des nanotubes de carbone mono-paroi en faisceau, outre la loi en T, vont démontrer l'existence de contribution en T^{2-3} à plus haute température due à des couplages entre nanotubes, restaurant un comportement tridimensionnel.

Cette discussion n'est valable que si la relation de dispersion est linéaire ce qui est vrai pour nombre de matériaux. Pour être plus général il faut dire que si $\omega \propto k^\delta$ alors la chaleur spécifique aura une variation en $T^{d/\delta}$. Par exemple c'est ce que l'on attend pour le graphène qui, bien qu'étant 2D, doit avoir $C_{ph} \propto T$ car la relation de dispersion est

quadratique[13, 14].

La chaleur spécifique des électrons

L'augmentation de la température d'un corps suite à un apport de chaleur se fait à travers l'excitation de degrés de liberté liés au réseau cristallin, comme nous venons de le voir avec les phonons mais aussi à travers d'autres degrés de liberté comme les électrons. La chaleur spécifique des électrons se calcule de la même façon que pour les phonons. Nous allons tout d'abord calculer l'énergie totale et voir son évolution en fonction de la température.

Cas des métaux nobles. Si on ne considère que le cas le plus simple, les électrons dans un métal peuvent être considérés comme un gaz d'électrons libres. Ce gaz de particules indiscernables répond à la statistique de Fermi-Dirac (principe d'exclusion de Pauli) ; on parle alors de gaz de fermions non corrélés. Ces objets peuvent donc en trois dimensions être assimilés à des ondes planes et leur énergie cinétique est : $E = \hbar^2 k^2/2m$. On peut donc écrire l'énergie totale des électrons comme :

$$U = \int_0^\infty E f(E) D(E) dE \tag{1.8}$$

où $f(E) = 1/(1+exp((E-E_F)/k_B T))$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et $D(E)$ est la densité d'état des électrons. La densité d'état s'écrit $D(E) = 1/2\pi^2(\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2}\sqrt{E}$. L'énergie de Fermi E_F est définie comme étant le niveau maximal d'énergie des électrons dans un solide à température nulle ; pour un bon métal quelques E_F est de l'ordre de quelques électron-volt. A ce stade, l'intégrale donnant directement la chaleur spécifique est très complexe. Nous pouvons cependant faire des hypothèses très utiles sachant que la température de Fermi définie par $k_B T_F = E_F$ correspond à quelques 10^4 Kelvin, et par conséquent même à la température ambiante, on peut admettre que $k_B T << E_F$. Par conséquent, les niveaux d'énergie des électrons excités resteront toujours très proches de E_F ; la fonction de Fermi-Dirac ne variera appréciablement que proche de l'énergie de Fermi. Nous allons donc faire deux suppositions : $k_B T << E_F$ et $D(E) = D(E_F)$, la densité d'état sera considérée comme constante dans la zone où varie $df(E)/dT$. La chaleur spécifique s'écrira alors :

$$C_{e^-} = \int_0^\infty (E - E_F)\frac{df(E)}{dT} D(E) dE = k_B^2 T D(E_F) \int_{-\infty}^\infty \frac{e^x x^2 dx}{(e^x+1)^2} \tag{1.9}$$

et donc on a finalement une variation linéaire de C_{e^-} avec la température :

$$C_{e^-} = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T \tag{1.10}$$

A température ambiante, c'est la chaleur spécifique phononique qui va dominer, alors qu'à suffisamment basse température c'est le terme linéaire de la chaleur spécifique des électrons dans un métal qui deviendra prépondérant.

1.2.2 Aspects thermiques hors-équilibre

Dans cette partie nous allons calculer le transport d'énergie par les phonons et les électrons en régime stationnaire sans considérer des régimes intermédiaires transitoires. Il va donc s'agir de calculer la conductance thermique de différents systèmes suivant la statistique des porteurs d'énergie et la géométrie spécifique des conducteurs considérés en tenant compte de la distribution de ces particules dans l'espace des phases $(\vec{r}, \vec{p})$.

Conductivité thermique : méthode cinétique

La conductance thermique est une grandeur physique dépendante de la nature du matériau mais aussi de sa topologie. Pour calculer la conductance thermique qui se définit comme le coefficient de proportionnalité entre le gradient thermique qui s'établit suite à un apport de puissance extérieur et la puissance apportée elle-même, nous allons tout d'abord exprimer ce que peut être un flux de chaleur. En effet, nous savons que s'il existe un gradient de température selon l'axe des x, une certaine quantité de chaleur va s'écouler selon cet axe. De façon intuitive ce flux peut être décrit par l'équation :

$$\phi = \frac{1}{V}\sum_{k} v_x E(k) f(\vec{r}, \vec{p}) \tag{1.11}$$

où ϕ est le flux de chaleur (en W/m^2), V le volume du système, v_x la vitesse des particules selon l'axe de déplacement qui nous intéresse, E l'énergie des particules considérées et f leur fonction de distribution dans l'espace $(\vec{r}, \vec{p})$. Grâce à cette formulation cinétique, nous sommes assurés d'avoir bien compté toutes les particules avec leur énergie, leur vitesse et en fonction de leur répartition. L'équation 1.11, en passant à la limite continue, peut être réécrite :

$$\phi = \frac{1}{V}\sum_{s}\int\int\int d\,\vec{k}\; v_x E(k) f(\vec{r}, \vec{p})(\frac{L^3}{2\pi}) \tag{1.12}$$

en transformant l'intégrale sur les $\vec{k}$ en intégrale sur les pulsations. Le coeur du problème va consister à calculer la valeur exacte de cette fonction de distribution. Cette fonction f répond à l'équation de Boltzmann qui traite les particules transportant l'énergie comme un gaz de particules classiques dilué. Cette équation traduit l'évolution du flux des particules dans l'espace des phases (équation de Liouville) :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\,\vec{r}}{dt}.\,\vec{\nabla} f + \frac{d\,\vec{p}}{dt}.\,\vec{\nabla} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \tag{1.13}$$

le membre de droite de cette équation est appelé intégrale de collision, elle traduit tous les processus de diffusion présents dans un système réel. Ce terme peut être simplifié dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1.14}$$

où f_0 est la fonction de distribution à l'équilibre et τ un temps de diffusion caractéristique. Utilisant l'équation 1.14, nous pouvons résoudre l'équation 1.13 en faisant des hypothèses simples de stationnarité ($\partial f/\partial t = 0$) et de d'absence de force extérieure ($d\,\vec{p}/dt = 0$). La solution de l'équation 1.13 peut donc s'écrire :

$$f(r, k) = f_0 - \tau\frac{df}{dT}\,\vec{v}\,.\,\vec{\nabla} T \tag{1.15}$$

Cette équation montre que la présence d'un gradient de température selon une direction de l'espace va créer un déséquilibre entre les flux de phonons ou d'électrons ; ce déséquilibre aura pour conséquence un transfert d'énergie. A partir de cette solution nous pouvons calculer l'intégrale donnée dans l'équation 1.12 dans les deux cas de porteurs d'énergie qui nous intéressent : les électrons et les phonons en tenant compte, entre autre, de leur statistique propre, des densités d'état et de la diffusion.

Conductivité et conductance thermique phononique

Nous considérons tout d'abord l'existence d'un gradient de température selon l'axe x. Nous pouvons alors réécrire l'expression 1.12 en utilisant l'expression de l'énergie pour les phonons, leur densité d'état ($D(\omega) = dk/d\omega$) et l'équation 1.14, d'où l'expression du flux de chaleur :

$$\phi = \sum_s \int_0^{\omega_{max}} d\omega \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta v_x \hbar\omega (f_0 - \tau \frac{df}{dT} \vec{v} \,.\, \vec{\nabla} T) \frac{D(\omega)}{4\pi} \tag{1.16}$$

Si on ne s'intéresse qu'à un gradient de température selon l'axe des x alors $\vec{\nabla} T = dT/dx$. Par conséquent nous obtenons directement la loi de Fourier :

$$\phi = -k_{ph} \frac{dT}{dx} \tag{1.17}$$

le facteur k_{ph} est appelé la conductivité thermique et s'exprime comme :

$$k_{ph} = \sum_s \int_0^{\omega_{max}} d\omega \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta sin(\theta) cos^2(\theta) \hbar\omega\tau v_x^2 \frac{df_0}{dT} \frac{D(\omega)}{4\pi} \tag{1.18}$$

Si on reprend l'équation 1.2, on retrouve l'expression de la chaleur spécifique que l'on a déjà calculée, ce qui nous permet d'établir dans ce modèle cinétique une relation directe entre la conductivité thermique et la chaleur spécifique :

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph} \Lambda \tag{1.19}$$

où le libre parcours moyen élastique est défini comme $\Lambda = \tau v_{ph}$ puisque τ est relié, comme défini dans l'équation de Boltzmann, aux diffusions dans le système. Cette dernière relation permet de calculer les conductivités thermiques à partir de ce que l'on a déjà calculé dans la partie précédente concernant la chaleur spécifique. Par exemple, à basse température la conductivité thermique d'un matériau massif variera en T^3 comme la chaleur spécifique.

Effets de surface. Jusqu'à présent nous avons toujours considéré les systèmes étudiés comme étant infinis. Cette condition est remplie lorsque le libre parcours moyen des phonons est petit par rapport aux dimensions caractéristiques et donc la conductivité thermique est une grandeur indépendante de la géométrie du système. Ces hypothèses deviennent fausses lorsqu'on se place à petite échelle. En effet, dans le cas d'un nanofil par exemple, le diamètre est généralement beaucoup plus petit que le libre parcours moyen par conséquent ce sont les diffusions sur le bord du conducteur qui vont jouer pour le calcul de la conductance thermique. Ceci est particulièrement vrai à basse température où les différents processus de diffusion deviennent de plus en plus rares. Dans le cas de surfaces infiniment rugueuses le libre parcours moyen sera donné par D le diamètre du nanofil cylindrique $\Lambda = D$, c'est la théorie de Casimir [4]. On peut donc réécrire l'équation 1.19 pour obtenir la conductivité thermique : $k_{ph} = 1/3 C_{ph} v_{ph} D$. Il faut cependant faire attention, car ici le concept de conductivité thermique est caduque car sa valeur dépend de la géométrie du système. Il faudra donc parler de conductance thermique plutôt que de conductivité en tenant compte de la forme de l'échantillon.

Quand on parle de surfaces infiniment rugueuses, on suppose que toutes les longueurs d'onde des phonons sont diffusées de façon identique, c'est à dire que les surfaces se comportent comme des corps noirs de phonons d'émissivité $\epsilon = 1$. Or, particulièrement à basse

dimensionnalité ceci sera faux, certains phonons seront réfléchis de façon spéculaire alors que d'autres seront diffusés. Les surfaces seront donc considérées comme imparfaitement rugueuses. Dans ce régime intermédiaire, il est assez intuitif de voir que les courtes longueurs d'onde ($\lambda < 1$nm) seront largement diffusées car les aspérités sont du même ordre de grandeur alors que les grandes longueurs d'onde (majoritaires à basse température) seront réfléchies de façon spéculaire. Ces réflexions spéculaires ne sont pas prises en compte dans l'équation de Boltzmann telle que nous l'avons écrite et par conséquent des modèles appropriés doivent être développés. Le transport de phonons sera de plus en plus balistique, avec des conséquences importantes comme nous le verrons dans la suite surtout sur des nano-objets [16, 17], lorsque les surfaces du fil seront considérées comme beaucoup moins rugueuses quand la température décroît.

Résistance thermique d'interface. Dans de nombreux micro et nano-systèmes thermiques des matériaux très différents coexistent (thermomètre, support mécanique, chauffage) et doivent être, si possible, bien thermalisés entre eux. Cependant, la zone qui les sépare présente une résistance thermique d'interface que l'on nomme souvent résistance de Kapitza, particulièrement importante à basse température. Deux modèles permettent d'évaluer cette résistance décrivant les deux limites des processus d'échange de chaleur entre les milieux : le modèle de désadaptation acoustique (Acoustic Mismatch Model ou AMM) et le modèle de désadaptation de diffusion (Diffuse Mismatch Model ou DMM) [18].

Le premier, le modèle AMM, suppose qu'aucun phénomène de diffusion n'apparaît à la surface et les différences de vitesse du son entre les deux matériaux limitent les échanges de phonons d'où la présence d'une résistance thermique d'interface. Au contraire le modèle DMM suppose que tout phonon qui percute l'interface sera diffusé, et par conséquent ces diffusions restaurent de la conduction thermique entre les milieux. La qualité des interfaces sera donc un élément crucial dans l'évaluation de cette résistance. Quelque soit le modèle considéré, la conductance thermique d'interface sera donnée par $k = \alpha T^3$ en W/Kcm^2. Le coefficient α dépendra du modèle et sera fonction des vitesses des phonons dans chaque milieu et de la densité des matériaux. Outre la variation en T^3, qui explique la décroissance de la conductance d'interface aux basses températures (T$\leq$4K), on voit que sur des très petites surfaces ces résistances thermiques vont être importantes, et peuvent perturber les expériences sur des nano-objets en limitant la thermalisation des différents éléments du dispositif. Il faudra par conséquent en tenir compte dans la mise au point d'expériences thermiques à froid : par exemple entre le cuivre et l'helium liquide $\alpha_{Cu/He} = 2.10^{-3}$ W/K^{4}cm^2, dans le cas de contacts solide-solide (ici cuivre-silicium) le chiffre est plus favorable $\alpha_{Cu/Si} = 7.10^{-2}$ W/K^{4}cm^2 (chiffres tirés de la référence [18]).

Transfert de phonons à l'échelle du nanomètre. Depuis une dizaine d'années aussi bien des théoriciens que des expérimentateurs se sont intéressés aux limites des échanges d'énergie et de chaleur à basse température dans des conducteurs nanométriques [19, 20]. Ce problème n'est pas nouveau puisque Pendry avait déjà montré dans les années 80 que le transfert d'information mais aussi d'énergie et d'entropie avait une valeur limite [21, 22]. Nous cherchons à décrire le transfert de chaleur entre deux réservoirs maintenus à des températures différentes reliés par un conducteur thermique de très petites dimensions (voir fig. 1.3). La limite basse température est intéressante car elle va permettre de simplifier profondément l'expression de la conductance thermique. En effet, nous allons considérer que les phonons ont des libres parcours moyens très grands par rapport aux dimensions typiques du système ($\Lambda >> L$), le transport entre R_1 et R_2 sera donc balistique. De plus si le diamètre d du conducteur reliant les réservoirs est très petit devant la longueur d'onde dominante des phonons alors le transport pourra être considéré

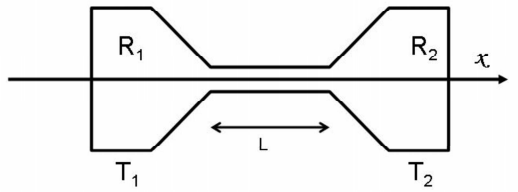

FIG. 1.3 – *Nanofil connecté à deux réservoirs thermiques le flux de chaleur est selon l'axe x.*

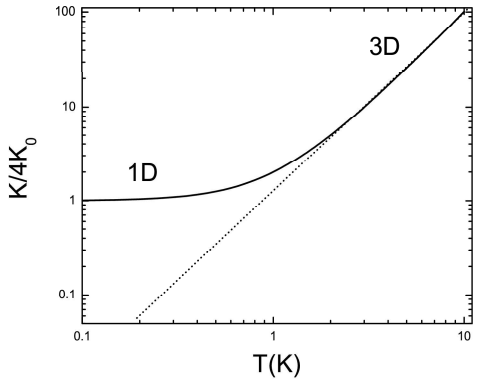

FIG. 1.4 – *Conductance thermique normalisée à la valeur de $K_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}$ en fonction de la température. Cette courbe illustre la transition en température du comportement 3D au comportement 1D à basse température de la conductance thermique d'un conducteur unidimensionnel.*

comme unidimensionnel ($\lambda_{dom} > d$). A partir de ces hypothèses et en reprenant l'équation 1.11 décrivant le flux de chaleur relié à un flux de particule, nous allons écrire le bilan thermique des échanges entre les deux réservoirs à l'équilibre ($T_1 > T_2$) :

$$\Phi_{1\to 2} = \phi_1 - \phi_2 = \frac{1}{S}\sum_s \int dk_x v_x (f_0(k,T_1) - f_0(k,T_2)) \tag{1.20}$$

où S est la section du conducteur 1D et les coefficients de transmission entre R_1 et R_2 sont égales à 1. Si on suppose que le gradient de température est faible alors on obtient à partir de 1.20 :

$$K = \frac{\Phi_{1\to 2} S}{T_1 - T_2} = \sum_s \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \hbar\omega \frac{df}{dT} d\omega \tag{1.21}$$

d'où l'expression de la conductance thermique d'un conducteur 1D ($\omega_{max} = \omega_{Debye} \approx \infty$ et $\omega_{min} \propto \frac{1}{L} \approx 0$ sachant qu'il y a quatre polarisations dans un conducteur unidimensionnel [24] :

$$K = 4\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h} \tag{1.22}$$

Par conséquent à suffisamment basse température la conductance thermique devient indépendante du matériau, elle prend une valeur universelle linéaire en température de $K_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}$ (car 1D) pour chaque canal de conduction (ici 4), un comportement qui est à comparer à la quantification de la conductance électrique dans un système 1D. Dans la cas de la conductance thermique, il n'y a pas de quantification à proprement parler puisque l'on observe seulement une saturation de K quand elle est normalisée par K_0 (voir figure 1.4). Afin de donner un ordre de grandeur, la température de transition entre régime tridimensionnel et unidimensionnel pour le silicium se situe autour de 1K pour un conducteur de diamètre $d = 100$nm. On peut s'attendre à ce que sur des systèmes de diamètres beaucoup plus petits tels que des nanotubes de carbone, ce comportement universel quantique de K apparaisse à des températures nettement plus élevées. Cette valeur

a été mesurée une seule fois [20], et à ce jour peu d'expériences ont permis la mesure de la conductance thermique de nanofil monolithique (bon coefficient de transmission avec les réservoirs) à basse température [17].

Conductivité thermique des électrons.

Nous allons reprendre en grande partie ce qui a déjà été calculé pour les phonons car dans un certain nombre de cas la statistique des porteurs n'intervient pas et les résultats sont alors parfaitement transposables. Le modèle cinétique permet donc d'écrire la conductivité thermique des électrons à partir de l'équation 1.19 :

$$k_{e^-} = \frac{1}{3} C_{e^-} v_F \ell_{e^-} \tag{1.23}$$

en utilisant la chaleur spécifique calculée en 1.10 nous obtenons directement la conductivité thermique des électrons :

$$k_{e^-} = \frac{\pi^2}{9} D(E_F) v_F \ell_{e^-} k_B^2 T \tag{1.24}$$

Dans les métaux, la conductance thermique à basse température est largement dominée par cette contribution électronique. Seuls les supraconducteurs ont une faible, voire négligeable, conductance thermique électronique due à l'ouverture d'un gap électronique au niveau de Fermi.

Loi de Wiedemann-Franz. Il est intéressant de rapprocher l'expression de k_{e^-} obtenue en 1.24 de l'expression de la conductance électrique $\sigma = \frac{1}{3} D(E_F) v_F^2 \tau_{e^-}$ (voir [1]). Nous voyons qu'il existe une relation de proportionnalité entre conductivité électrique et conductivité thermique. Le transport de charge participe évidemment au transport de chaleur :

$$\frac{k_{e^-}}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = L_0 \tag{1.25}$$

Le coefficient L_0 est le nombre de Lorentz, et est égal à : $L_0 = 2.45.10^{-8}\mathrm{W.\Omega K^{-2}}$. Cette relation est vérifiée pour de très nombreux métaux sur de grandes gammes de température. C'est un moyen essentiel pour séparer d'une mesure de conductivité thermique de métaux, la contribution due aux électrons de celle due aux phonons.

La limite basse dimension. Cette limite est plus délicate à mettre en évidence expérimentalement dans le cas des électrons que dans le cas des phonons. En effet les longueurs caractéristiques intéressantes telles que le libre parcours moyen élastique (ℓ_{e^-} quelques dizaines de nm) ou la longueur d'onde de Fermi (λ_F inférieur au nm) sont généralement beaucoup trop petites pour donner des effets de tailles finies mesurables, en tout cas dans les métaux. Cependant dans certain système comme les gaz bidimensionnels d'électrons (par exemple l'hétérostructure GaAs/AlGaAs) les vecteurs d'onde de Fermi peuvent être beaucoup plus grand. Dans ce type de système la quantification de la conductance *électrique* a pu y être observée [23] pour des contacts ponctuels quantiques ; la conductance électrique est alors donnée par $G = 2e^2/h$ par canaux de conduction. Nous pouvons donc revenir, grâce à la loi de Wiedemann-Franz appliquée à un point contact quantique, à la conductance thermique électronique : $k_{e^-} = 2\pi^2 k_B^2 T/3h$. On retrouve donc la valeur universelle pour la conductance thermique (voir équation 1.22), le facteur 2 vient du spin des électrons (deux types de canaux). Il est donc remarquable que cette valeur universelle soit la même quelque soit le type des porteurs de chaleur et donc quelque soit leur statistique (bosons ou fermions) [19].

1.3 Comment sonder les propriétés thermiques par des mesures électriques ?

Dans cette deuxième partie, nous allons voir comment à partir d'expériences où une grandeur électrique est mesurée nous pouvons remonter à une grandeur thermique. Nous porterons notre attention essentiellement sur des mesures de chaleur spécifique et de conductance thermique par des méthodes stationnaires ou dynamiques. Leur avantage majeur, par rapport à d'autres techniques, est la capacité de réaliser des mesures de très grande sensibilité par une mesure de variation de température très fine. L'inconvénient est qu'il faut être directement au contact avec la matière à mesurer d'où des possibles perturbations sur la grandeur à évaluer.

1.3.1 Thermométrie

L'élément clé d'une mesure thermique est, bien évidemment, le thermomètre ; dans le cas de micro-système il s'agit d'une couche mince. C'est de la sensibilité de cet élément en température et de son instrumentation associée que dépend la qualité de la mesure de la température. Par définition, pour être un bon thermomètre un dispositif doit avoir une grandeur physique qui varie fortement avec la température. Dans notre cas cette grandeur physique sera une grandeur électrique (tension, résistance, bruit etc...). Une des limitations viendra justement du fait que nous mesurons la température du bain d'électrons, qui peut dans certain cas être différente de celle du bain de phonons suivant les interactions qui existent entre ces deux bains.

Mesure d'un thermomètre. Quelques techniques de base sont à connaître pour effectuer une bonne mesure de température $T(K)$ à partir d'une mesure électrique. Tout d'abord il faut toujours vérifier que le courant utilisé pour la mesure ne crée pas d'auto-échauffement. En effet dans le cas des thermométries résistives, le courant de mesure dissipe de la chaleur par effet Joule, et suivant le couplage thermique existant entre le thermomètre et le support dont on veut mesurer $T(K)$, un gradient thermique peut s'établir entre les deux parties du dispositif. Ces effets d'auto-échauffement peuvent perturber considérablement la mesure de $T(K)$, particulièrement à basse température.

En ce qui concerne la connexion électrique au niveau du thermomètre, la technique la plus utilisée est le montage dit en quatre fils (voir figure 1.5). Cette configuration de connexion permet de séparer spatialement les amenées de courant des amenées de tension ; on extrait uniquement la valeur de la résistance du thermomètre en évitant d'inclure la contribution des fils de connexion dans la valeur finale de la résistance. Cette configuration très largement utilisée en thermométrie permet une mesure bas niveau de bruit de grande fiabilité et reproductibilité.

Thermométrie résistive. Les métaux et les semiconducteurs ont une résistance qui varie de façon significative en fonction de la température. La thermométrie résistive consiste à mesurer la température à partir de la mesure de la résistance du thermomètre, soit calibrée au préalable sur un thermomètre primaire soit par une mesure de bruit qui par définition est une thermométrie primaire. Comme on le montre à la figure 1.6, les métaux ont des coefficients en température positifs $\alpha \approx 10^{-3}$ K^{-1} (avec $\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT}$). La résistance sature généralement autour de 30K et sont donc inutilisables à basse température. Par contre les semiconducteurs et les matériaux à transition de Mott-Anderson ont des coefficients en température négatifs de $\alpha \approx -1$ K^{-1} ce qui les rend très performants à basse température. En effet, ces matériaux type Mott-Anderson (NbSi [25], NbN [26]) deviennent isolants lorsque la température diminue d'où l'augmentation exponentielle de leur résistance. Pour

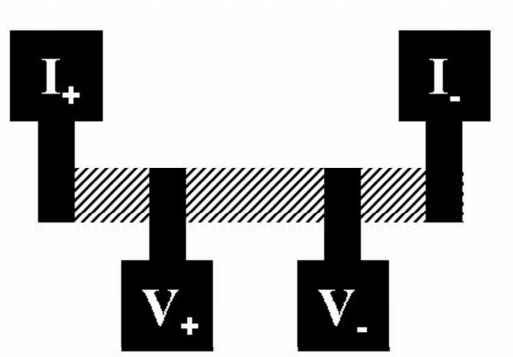

FIG. 1.5 – *Schéma de mesure de transducteur en géométrie 4 fils, deux contacts extérieurs (I_+ et I_-) pour l'application du courant de mesure et deux contacts intérieurs pour la mesure de la tension : V_+ et V_-.*

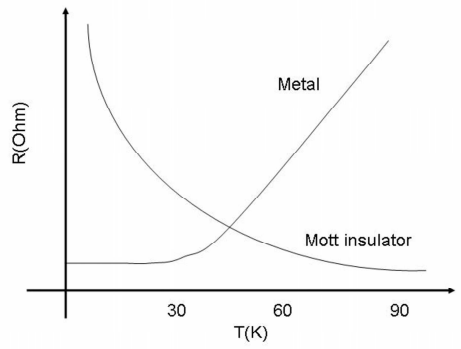

FIG. 1.6 – *Caractéristiques $R(T)$ de deux types de thermomètre résistif, l'un métallique avec une variation linéaire de R avec T (coefficient en température positif) et le deuxième de type isolant de Mott-Anderson dont la résistance augmente exponentiellement lorsque T décroît (coefficient en température négatif).*

les applications basse température, les films minces d'isolant de Mott-Anderson sont donc parmi les matériaux les plus intéressants.

Autres thermométries à basse température. Il existe d'autres types de thermomètres basés sur une mesure électrique, particulièrement pour des applications basse température : jonction $S/I/N$ jonction à blocage de Coulomb. Ces thermométries sont décrites de façon extensive par Giazotto et coll. [27]. Elles se prêtent particulièrement bien à l'intégration dans des systèmes de très petites dimensions, mais elles ne peuvent cependant pas être compétitives en terme de sensibilité par rapport aux mesures de résistance.

Difficultés liées aux basses températures. Lorsqu'on polarise un thermomètre avec un courant de mesure I, il faut toujours prendre beaucoup de précautions avec les phénomènes d'auto-échauffement. En effet une puissance RI^2 est dissipée dans l'élément et risque de fausser la mesure de température. Ce phénomène peut être d'autant plus gênant que l'on travaille avec des petits systèmes. Le deuxième problème que l'on peut rencontrer vient du fait qu'à basse température le temps de relaxation électron-phonon ($\tau_{e^- - ph}$) devient beaucoup plus petit que le temps de relaxation électron-électron. De ce fait lorsqu'on cherche à mesurer la température en injectant de la puissance électrique, la température des électrons va se découpler de la température des phonons du même matériau. Ces temps de relaxation introduisent un gradient thermique entre le bain d'électrons et le bain de phonons que l'on peut décrire simplement par :

$$T_{e^-} - T_{ph} = \frac{P_{e^-}}{K_{e^-/ph}} = \tau_{e^-/ph}\frac{V^2}{RC_{e^-}} \tag{1.26}$$

Cette relation n'est vraie que pour des champs électriques faibles ; Roukes *et coll.* (voir [28]) ont montré que pour des champs forts la relation entre les deux températures est donnée par :

$$T_{e^-}^n - T_{ph}^n = \frac{P_{e^-}}{V g_{e^-/ph}} \tag{1.27}$$

où n peut prendre des valeurs allant jusqu'à 5 ; V est le volume et $g_{e^-/ph}$ une constante de

couplage e^-/ph de l'ordre de 1000W/K^{5}cm^3 pour des métaux. Ceci veut dire que lorsque l'on effectue une mesure de température dans ces gammes ($T < 1K$), il faut tenir compte de ces effets lorsqu'on choisit les paramètres de mesure (V, I, fréquence etc...).

A l'échelle du nanomètre. Il est important, lorsqu'on travaille avec des objets de taille de plus en plus petite, de se poser la question de la validité de la définition de la température. En effet, Hartmann a traité ce problème pour une chaîne unidimensionnelle, et les ordres de grandeur obtenus peuvent être surprenants [29]. Sur le silicium on ne pourrait définir la température sur un échantillon de moins de quelques microns, ce qui donnerait à trois dimensions des tailles de l'ordre de la centaine de nanomètres à 1K. Ce problème reste cependant ouvert. De plus, la taille réduite des échantillons a d'autres conséquences thermodynamiques qu'il faudra prendre en compte : importance des fluctuations, compétition énergétique entre surface et volume, choix de l'ensemble statistique pertinent (conservation du nombre de particules : microcanonique ou canonique) etc...

Très certainement, la meilleure façon de se faire une idée du volume minimum pour définir une température dans un diélectrique est de calculer le volume Λ_{ph}^3, où Λ_{ph} est le libre parcours moyen des phonons. En dessous de ce volume, les phonons ne sont pas diffusés, il n'y a donc pas de processus de thermalisation.

1.3.2 Mesure de chaleur spécifique à l'échelle du nanomètre à basse température

Jusque dans les années 60, les mesures de chaleur spécifique étaient généralement réalisées par des mesures dites adiabatiques. Dans cette méthode l'échantillon est considéré comme complètement isolé de l'extérieur (le réservoir thermique ou bain thermique). Toute dissipation de chaleur provoquera une élévation de température qui sera proportionnelle à la chaleur spécifique : $C = \delta Q/\delta T$. Ces méthodes ont été très efficaces sur des cristaux massifs mais se révèlent difficiles d'utilisation sur des petits systèmes en particulier lorsque l'on cherche à réaliser des mesures fines pour lesquelles il est difficile d'obtenir une parfaite isolation thermique. La mesure doit être réalisée dans un temps τ_{meas} court par rapport au temps de relaxation vers le bain $\tau = C/K$ (voir figure 1.7), ce qui est impossible à faire pour des échantillons nanoscopiques. Dans la suite nous nous contenterons de décrire les techniques qui sont couramment utilisées dans les nanosciences à basse température.

Calorimétrie ac

Les mesures modulées en température, découvertes au début du XXième siècle par Corbino [30], ont été à nouveau utilisées pour des applications haute sensibilité grâce aux travaux de Sullivan et Seidel [31] sur ce qu'ils ont appelé la *calorimétrie ac*. On consultera la revue de Kraftmakher pour toutes les techniques de calorimétrie modulée en température [32]. Cette technique consiste à appliquer un courant alternatif dans le chauffage afin de créer une oscillation de température à une fréquence bien définie au niveau de la cellule de mesure (voir figure 1.7). Cette oscillation sera détectée par des méthodes dynamiques au niveau du thermomètre. Puisque sur des petits systèmes, il est difficile d'obtenir une isolation thermique parfaite, la modulation sera faite à une fréquence plus élevée que la fréquence correspondant au temps caractéristique de fuite thermique vers le bain, c'est à dire que $1/\tau << f_{meas}$. Toutefois il existe une limite à haute fréquence, en effet pour que l'oscillation de température soit bien proportionnelle à la chaleur spécifique il faut que l'ensemble thermomètre chauffage et échantillon soit isotherme, c'est à dire que la fréquence de modulation de la température soit plus faible

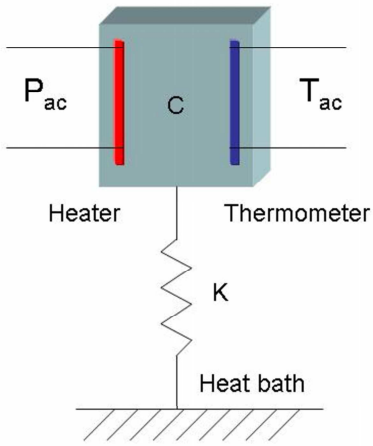

FIG. 1.7 – *Schéma de principe d'un dispositif de mesure calorimétrique. La cellule de mesure sur laquelle sont disposés les transducteurs et l'échantillon à mesurer est isolée du bain thermique par une conductance thermique bien définie K.*

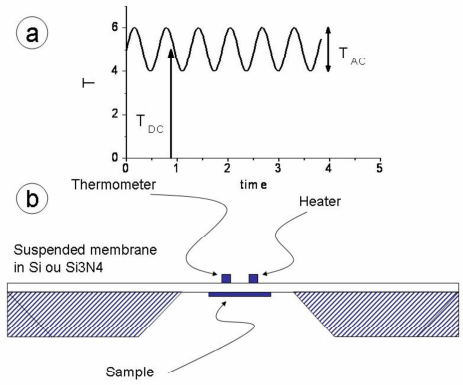

FIG. 1.8 – *a. Profil en température de la membrane : un gradient de température continu T_{DC} est superposé à une oscillation de température δT_{ac} dont l'amplitude est inversement proportionnelle à la capacité calorifique C de la cellule. b. Schéma de principe d'un nanocalorimètre sur membrane suspendue.*

que la fréquence correspondant au temps caractéristique de diffusion dans le système τ_{diff}. On obtient donc un encadrement pour la fréquence de mesure : $1/\tau << f_{meas} << 1/\tau_{diff}$; dans cet intervalle de fréquence, le système peut être considéré comme quasi-adiabatique c'est à dire quasi-isolé du réservoir thermique.

Nous allons dériver les différentes équations décrivant le comportement de la température dans cette technique. On supposera que les contacts thermiques entre les transducteurs, la membrane et l'échantillon sont parfaits, que cet ensemble a une chaleur spécifique C, et qu'il est relié au bain thermique par une conductance thermique K. Un courant $I_{ac} = I_0 cos(\omega t)$ est appliqué au chauffage, et dissipe une puissance $P_{Heat} = RI_{ac}^2$; cette puissance est à la fréquence double, et par conséquent l'oscillation de la température aura lieu aussi à la fréquence $2f$, comme nous le verrons dans la suite. Le bilan thermique s'écrit sous la forme d'une équation différentielle. L'élévation en température est égale à la puissance apportée par le chauffage à laquelle on soustrait la puissance qui fuit vers le bain thermique :

$$C\frac{dT}{dt} = P_{Heater} - K(T - T_B) \tag{1.28}$$

où $P_{Heater} = \frac{RI_0^2}{2}(1 + cos(2\omega t))$ est la puissance dissipée dans le capteur par effet Joule et T_B la température du bain thermique.

Afin de rester dans une limite linéaire, l'amplitude de l'oscillation de la température δT_{ac} doit être suffisamment faible pour que les différents paramètres thermiques (C, K etc...) puissent être considérés comme constants sur cet intervalle. Avec cette hypothèse, l'équation différentielle peut être résolue et on trouve comme solution pour $T(t)$:

$$T(t) = T_B + \frac{RI_0^2}{2K} + \delta T_{ac}^{Heater} \quad \text{avec} \quad \delta T_{ac}^{Heater} = \frac{RI_0^2}{2\omega C}\left(1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right)^{-1/2} cos(2\omega t + \varphi) \tag{1.29}$$

la température $T(t)$ est donc une superposition de termes continus ($T_{DC} = T_B + RI_0^2/2K$) et d'un terme alternatif δT_{ac}^{Heater} (voir la figure 1.8 a). En tenant compte de la diffusion

dans le dispositif entre les deux transducteurs (chauffage et thermomètre), on obtient comme température au niveau du thermomètre (celle réellement mesurée) :

$$\delta T_{ac}^{thermo} = \frac{RI_0^2}{2\omega C}\left(1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2} + (\omega\tau_{diff})^2\right)^{1/2} cos(2\omega t + \varphi) \tag{1.30}$$

C'est cette composante qui porte l'information sur la chaleur spécifique. On voit qu'en respectant les hypothèses sur la fréquence : $1/\tau << f_{meas} << 1/\tau_{diff}$, l'équation 1.30 devient :

$$\delta T_{acRMS}^{thermo} = \frac{RI_0^2}{2\omega C} \tag{1.31}$$

Par conséquent lorsqu'un signal à la fréquence $1f$ est appliqué au chauffage, on mesure la capacité calorifique en mesurant la réponse en tension à la fréquence $2f$ sur le thermomètre par des méthodes classiques de détection synchrone.

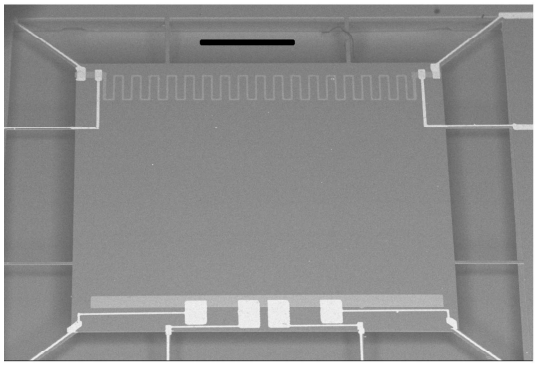

FIG. 1.9 – *Photographie au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'un capteur à membrane en silicium, on y distingue les deux transducteurs : le chauffage en cuivre en haut et le thermomètre en NbN en bas, la barre fait un millimètre [37, 39, 40].*

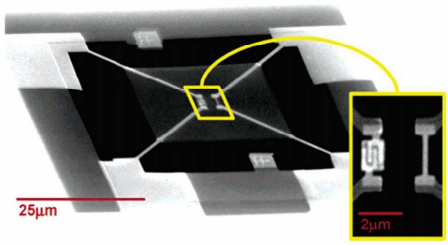

FIG. 1.10 – *Photographie MEB d'un capteur à membrane en nitrure de silicium. Au centre on distingue les deux transducteurs réalisés par lithographie électronique : AuGe pour le thermomètre (gauche) et Au (droite) pour le chauffage. La membrane est de 25 µm de côté [36].*

Applications : nanocalorimètre sur membrane. Lorsque l'on veut mesurer de très petits échantillons de masse inférieure à la centaine de nanogrammes, on met en oeuvre cette technique à partir de membrane suspendue et structurée (voir figure 1.8 b). En travaillant sur de tels supports, on peut à la fois contrôler la chaleur spécifique du capteur mais aussi la conductance thermique afin d'obtenir les comportements thermiques souhaités [33]. Plusieurs supports sont utilisés à basse température le silicium et le nitrure de silicium (Si_3N_4) comme on peut le voir à la figure 1.9 et 1.10. Le premier de ces matériaux à l'avantage d'avoir une chaleur spécifique très faible, le second permet de travailler sur des membranes de faible épaisseur ($e < 200$nm). Des capteurs de très petites dimensions ont pu être mis au point en silicium [34] et en nitrure [35, 36] en réalisant les transducteurs par des dépôts en couche mince. Les réalisations sur silicium ont permis la mesure d'objets mésoscopiques supraconducteurs de taille submicronique pour lesquels des transitions de phase spécifiques ont pu être mis en évidence [37, 38]. La résolution en énergie de ces capteurs (voir figure 1.9) est de quelques attoJoule (10^{-18} Joule). La sensibilité ramenée en μm^2 est de quelques k_B ce qui ouvre des perspectives passionnantes de mesures d'objets

de quelques nanomètres [39, 40]. Enfin, notons que d'autres techniques ont été développées pour la mesure de micro-cristaux à partir de chauffage ac par diode luminescente (voir ref [41]).

Calorimétrie par relaxation

Cette technique peut être mise en place à partir d'un dispositif identique à celui décrit à la figure 1.7. La température de la membrane est maintenue à une température $T = T_0 + \delta T$, puis dans un temps très court le chauffage de la membrane est coupé et la température relaxe vers celle du bain selon une loi exponentielle :

$$T(t) = T_0 + \delta T e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{1.32}$$

où $\tau = C/K$ comme dans le cas de la calorimétrie ac. Cette relaxation peut avoir lieu sur des temps très courts (de l'ordre de la centaine de micro-seconde), c'est donc une technique de mesure plus rapide que la calorimétrie ac. Après avoir mesuré K en se plaçant dans un état stationnaire δT constant on peut déduire la chaleur spécifique. C'est cette technique qui a été utilisée pour réaliser des mesures de C_P sur membrane de Si_3N_4 par l'équipe de Hellman [35] ou par l'équipe de Roukes [36] qui ont été les premiers à réaliser un capteur à l'échelle du μm (voir par exemple la figure 1.10). Malheureusement ces dispositifs ne sont généralement pas assez sensibles pour envisager la mesure de nano-objets, soit parce que ce n'est pas une technique modulée en température soit parce que la thermométrie utilisée n'a pas des coefficients en température assez élevés. Par contre, pour la mesure de films minces sur des grandes plages de température, c'est à dire de 2K à 300K par exemple, cette technique n'a que peu d'équivalents [35].

1.3.3 Mesures de conductance thermique sur des échantillons nanométriques

Très peu d'expériences permettent d'envisager de mesurer la conductance thermique sur des systèmes de dimensions nanométriques. La difficulté réside bien sûr à la fois dans la connexion thermique de ces échantillons avec le bain mais aussi dans leur mesure. Le couplage entre le nanosystème et l'élément thermométrique doit être soigné afin de contrôler les variations de température induites par un chauffage. La mesure de base de la conductance thermique consiste à apporter une puissance thermique sur une extrémité du système et à mesurer le gradient de température qui en résulte : $K = P/\Delta T$. On peut cependant séparer les différentes méthodes en deux groupes, les méthodes dites stationnaires où le gradient en température est continu et les méthodes dynamiques où le gradient thermique est une fonction du temps et permet une détection en fréquence du signal électrique.

Les méthodes stationnaires

Ces méthodes sont assez directes à mettre en oeuvre, cependant nous verrons que l'interprétation des résultats peut se révéler délicate. Ainsi pour certaines applications, les méthodes dynamiques seront préférées : films minces et couches épaisses. Une des méthodes est connue sous le nom de méthode de Völklein [42], c'est une mesure de conductance thermique sur membrane. Pour cela un thermomètre de faible largeur est déposé dans le sens de la longueur sur une membrane de très grand rapport d'aspect. Par effet Joule, ce thermomètre est échauffé par son propre courant de mesure, et l'on

relève l'élévation de température qui en résulte pour déduire la valeur de la conductance thermique *latérale* (voir figure 1.11 a) en résolvant les équations de transfert de chaleur entre le centre (point le plus chaud) et le cadre en silicium (référence thermique).

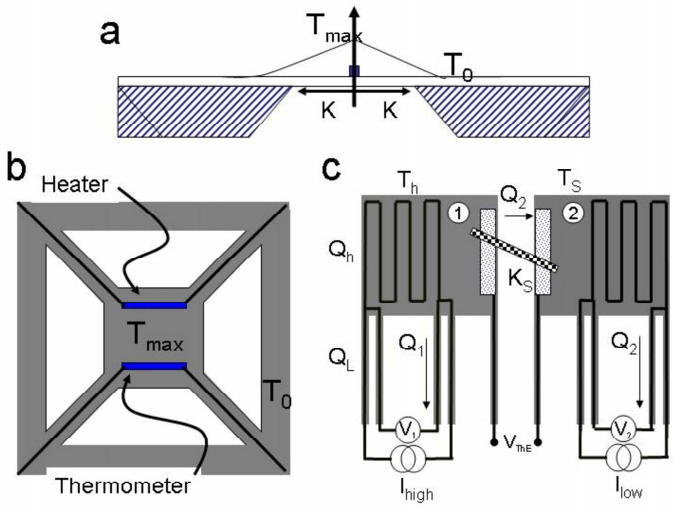

FIG. 1.11 – *Les différents types de mesure de conductance thermique a. Géométrie Völklein, un gradient thermique est établi entre le centre de la membrane et le cadre. b. Cette géométrie permet de mesurer la conductance thermique des bras de suspensions. c. Géométrie type L. Shi et coll. [43]. Un gradient thermique est établi entre les membranes 1 et 2, un thermomètre de platine est structuré sur chacune, l'échantillon S relie les deux membranes.*

Pour des mesures à beaucoup plus basse température, une des géométries qui a été adoptée est décrite à la figure 1.11 b. La méthode consiste à mesurer la conductance thermique des bras de suspension d'une membrane autosupportée. Par des méthodes de micro-nanofabrication un thermomètre et un chauffage sont déposés au centre. On peut alors, en mesurant un gradient thermique, déduire la conductance thermique du support nanostructuré. Cette méthode permet de mesurer des structures de quelques dizaines de nanomètres de large pour des longueurs du micron (nanofils). Grâce à cette technique l'équipe de M. Roukes a pu mettre en évidence des effets de transport thermique unidimensionnel dans des membranes de nitrure de silicium [20]. C'est un des rares résultats d'une mesure de comportement thermique universel comme nous l'avons démontré au paragraphe *Transfert de phonons à l'échelle du nanomètre* de la section 1.2.2. L'avantage de cette technique est de pouvoir travailler sur des systèmes monolithiques et par conséquent de se débarrasser des résistances thermiques de contact entre le nanofil et ses réservoirs. Cependant le défaut principal réside dans la présence en surface des fils de conducteurs thermiques parasites (ici les amenées de courant). Ces amenées de courant pour des températures au dessus de 2K, même si elles sont supraconductrices avec une température critique de 7K (par exemple), conduisent encore la chaleur par les électrons non condensés de façon significative par rapport à un diélectrique .

Un autre concept a été mis au point par L. Shi *et coll.* [43], décrit dans le schéma de la figure 1.11 c, où un dispositif de deux membranes possédant chacune une thermométrie platine a été mis au point. L'échantillon à mesurer est suspendu entre les deux membranes : un nanofil par exemple. Ce système permet d'établir un gradient thermique entre les deux

membranes sans avoir de connexions électriques en surface de l'objet à mesurer ; chaque thermomètre est mesuré dans la géométrie quatre fils. L'interprétation des données est complexe car il faut déterminer avec exactitude la puissance Q_2 qui traverse réellement l'échantillon ; en effet une partie Q_1 de la puissance totale est évacuée par les suspensions des membranes. Cette puissance Q_1 peut être évaluée en mesurant le dispositif à vide. La conductance K_S de l'échantillon sera donc déduite par la relation :

$$K_S = K_b \frac{\Delta T_S}{\Delta T_h - \Delta T_S} \tag{1.33}$$

où K_b est la conductance thermique des bras de suspensions des membranes vers le bain thermique, et ΔT_h, ΔT_S les gradients thermiques entre les membranes et le bain thermique.

De plus, et c'est un des atouts majeurs de cette technique, grâce à deux électrodes de platine disposées au niveau de l'échantillon (les deux électrodes centrales V_{ThE} de la figure 1.11 c), cette géométrie permet de mesurer directement le coefficient Seebeck S du nanofil. En effet, les propriétés thermoélectriques d'échantillons structurés à très petite échelle est un des sujets majeurs de la physique thermique d'aujourd'hui. L'objectif de réduire la conductance thermique phononique tout en conservant une conductance électrique élevée est un défi expérimental et théorique à relever [44, 45] dans le thème de la nanothermoélectricité.

Cette technique a permis de très nombreuses mesures de conductance thermique sur des nanofils (au dessus de 10K) comme sur des nanotubes de carbone ou sur des nanofils de silicium (voir la revue [46]). Le résultat important est la suppression, dans les fils de très petite section (diamètre inférieur à 30 nm), du pic de conductivité thermique dû aux processus Umklapp. Ce comportement, très différent de celui du massif, serait la signature de la présence dominante des diffusions sur les surfaces des nanofils [47, 44]. Le transport des phonons dans des conducteurs de basse dimension serait dominé par ce qu'il se passe au niveau des surfaces : compétition entre les processus de diffusion et les réflexions spéculaires. Cependant, le point faible de cette technique vient des résistances thermiques de contact entre le nanofil et les membranes qui sont très mal contrôlées.

Les méthodes dynamiques

Dans le paragraphe précédent les méthodes décrites reposaient sur l'établissement d'un gradient thermique stationnaire. La sensibilité d'une mesure de conductance thermique peut être largement améliorée par l'utilisation d'une méthode dans laquelle le gradient thermique est fonction du temps. Ces méthodes sont à rapprocher des techniques de calorimétrie ac, où la température est modulée en fonction du temps.

La méthode 3ω : mesure radiale. Cette méthode consiste à échauffer un fil (qui sert à la fois de thermomètre et de chauffage) par un courant ac afin de créer un flux de chaleur radiale dans le matériau que l'on veut étudier. Le dispositif expérimental est décrit en coupe à la figure 1.12 a. Comme en calorimétrie ac un courant $I = I_0 cos(\omega t)$ est appliqué au transducteur. La température oscille donc de la même façon (voir section Calorimétrie ac) à 2ω, l'amplitude de cette oscillation dépendra directement de la conductance thermique du matériau qui se trouve sous le transducteur. Le signal en tension $V = (R_0 + (dR/dT)(T(t) - T_0))I_0 cos(\omega t)$ qui apparaît aux bornes du thermomètre se compose d'un terme à 1ω, relié à $V = R_0 I_0$, et d'un terme à 3ω issu de $V = (dR/dT)\Delta T cos(2\omega t + \varphi) I_0 cos(\omega t)$.

Pour connaître le terme ΔT, il faut résoudre les équations du transfert de chaleur correspondant à la géométrie de l'échantillon. Dans le cas de celle décrite à la figure 1.12

a, une oscillation de température apparaît dans le demi-plan positif (x, y), où l'onde de diffusion de la chaleur a une longueur d'onde $\lambda_h = \sqrt{\frac{K}{i2\omega\rho C}}$. La solution de l'équation en coordonnées cylindriques est [48] :

$$\Delta T(r) = \frac{RI_0^2}{l\pi K} J_0(\frac{r}{\lambda_h}) \tag{1.34}$$

où K est la conductance thermique du demi-volume sous le transducteur et J_0 est la fonction de Bessel d'ordre zéro [49]. Cette méthode permet donc de mesurer la conductivité thermique de films épais, considérés comme infinis par rapport à la longueur d'onde thermique λ_h et à l'atténuation. Comme on le voit dans l'équation 1.34 cette méthode mesure aussi la chaleur spécifique ; ce fut d'ailleurs sa première application [50].

La méthode 3ω : montage expérimental. La composante à $3f$ en tension du transducteur est relevée par une chaîne de mesure basée sur une détection synchrone. L'inconvénient majeur de la méthode 3ω est la présence d'une composante importante à $1f$ proportionnelle à $R_0 I_0$ qu'il est impossible de filtrer par des systèmes passifs. Il est donc conseillé de monter le transducteur dans une géométrie de type "pont de Wheatstone" afin d'éliminer la composante à $1f$ [50] et de pouvoir réaliser une mesure dans de très bonnes conditions instrumentales. La sensibilité de la mesure est limitée par le bruit thermique du transducteur et est directement proportionnelle au coefficient en température du thermomètre $\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT}$; par rapport à d'autres méthodes de mesure de conductivité thermique celle-ci possède un des meilleurs rapports signal sur bruit.

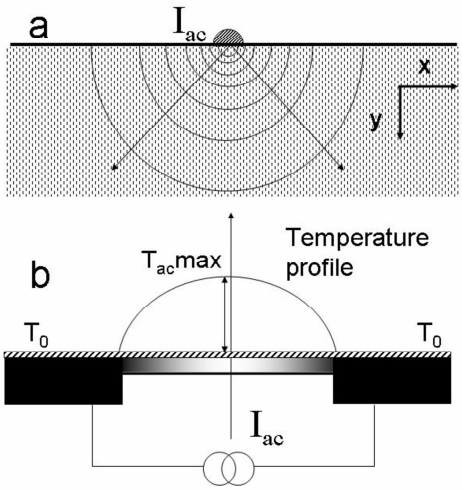

FIG. 1.12 – *a.Schéma décrivant la méthode 3ω pour une mesure de conductivité thermique perpendiculaire au plan. Le thermomètre est vue en coupe et les anneaux concentriques représentent les ondes de chaleur se transmettant perpendiculairement à la surface. b. Schéma décrivant la méthode 3ω pour une mesure de conductivité thermique le long d'un nanofil, le matériau hachurés représente le thermomètre déposé sur le support en noir.*

La méthode 3ω : mesure longitudinale de nanofils. Une application récente de la méthode 3ω permet la mesure directe de nanofils (nanotube de carbone et nanofil de silicium) mécaniquement suspendus. En effet, si on considère un système unidimensionnel suspendu qui possède en surface un transducteur isolant thermique, on peut créer une

oscillation de température entre le centre du fil et les bords qui servent de bain thermique par l'application d'un courant ac aux bornes du transducteur ; cette géométrie proposée par Lu *et coll.* est décrite à la figure 1.12 b [51]. Contrairement à la géométrie choisie par Cahill où la conductivité thermique est mesurée radialement, cette géométrie mesure la conductivité thermique longitudinale. Dans la configuration proposée à la figure 1.12 b, comme pour les autres méthodes dynamiques un courant $I = I_0 cos(\omega t)$ est appliqué aux bornes du transducteur, les équations de la chaleur doivent être donc être résolues pour un système unidimensionnel. Le bilan des puissances dans le système s'écrit :

$$C\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = I_0^2 cos^2(\omega t)\left[R + \frac{dR}{dT}(T(x,t) - T_0)\right] - K\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \tag{1.35}$$

où C est la capacité calorifique du nanofil et K sa conductance thermique. Nous préférons utiliser ces données physiques qui dépendent de la géométrie du matériau car, comme nous l'avons vu, à ces échelles de longueur le concept de conductivité thermique n'a pas forcément de sens. Ce bilan résume simplement que toute augmentation de température sur un temps t correspond à la puissance dissipée dans le transducteur moins la puissance évacuée par la fuite thermique vers le bain à T_0. Pour la résolution de cette équation différentielle, nous prendrons comme conditions aux limites qu'au contact avec le bain en $x = \pm L/2$ la température est donnée par $T = T_0$, valeur fixée par les réservoirs. Pour des raisons de symétrie, vu que la puissance Joule est dissipée tout au long du fil, le gradient thermique apparaît entre le centre du nanofil et les réservoirs.

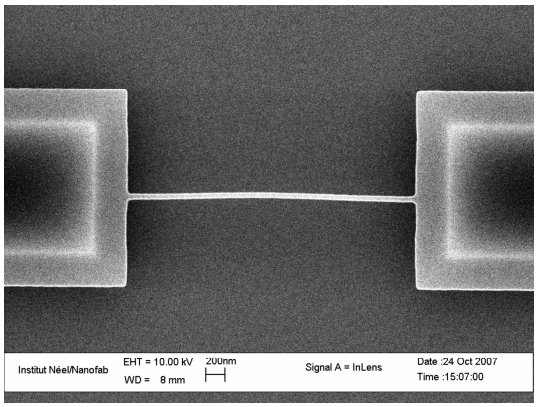

FIG. 1.13 – *Photographie au MEB d'un nanofil de silicium de 50nm de large connecté à deux réservoirs.*

Pour résoudre l'équation différentielle nous avons besoin de faire des hypothèses sur le système : pour rester dans une limite linéaire, la puissance totale dissipée doit être beaucoup plus grande que les hétérogénéités de puissance dissipée dues aux variations de température le long du fil. Cela se traduit par la relation : $\Delta P << P_0$ ce qui donne $(dR/dT)I_0^2\Delta T << RI_0^2$, et par conséquent $\alpha\Delta T << 1$, où α est le coefficient en température du transducteur [51]. Cette hypothèse est très largement vérifiée, même à basse température dans les cas expérimentaux concrets que nous décrivons (voir figure 1.13 [17]).

Les solutions de cette équation au premier ordre sont :

$$V_{3\omega} \cong \frac{2I_0^3 R^2 \alpha}{\pi^4 K\sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} sin(3\omega t - \varphi) \tag{1.36}$$

où $tan\varphi \approx 2\omega\gamma$ donne le déphasage entre l'excitation en courant et la réponse en tension. La limite qui nous intéresse ici se trouve à basse fréquence, c'est-à-dire quand $f < 1/\gamma$. La valeur de la tension à 3ω rms s'écrit :

$$V_{3\omega} \cong \frac{4I_0^3R^2\alpha}{\pi^4 K} \tag{1.37}$$

Dans ce cas, la mesure de la tension à la troisième harmonique donne directement la valeur de la conductance thermique K du système nanofils + transducteur. Cette méthode suppose que la température peut être définie en chaque point du fil ce qui, à très basse dimension, finira par se révéler faux.

Il est à noter que dans la limite des très hautes fréquences, cette technique expérimentale a aussi été appliquée à la mesure de chaleur spécifique sur des nanofils suspendus [51].

1.3.4 Conclusions sur les méthodes et les objectifs

Nous avons donné une description aussi complète que possible des différentes techniques adaptées à la physique thermique propre aux basses températures. Suivant l'application souhaitée et suivant la géométrie du système, un grand choix de méthodes peut s'offrir. Certains domaines ont été volontairement omis comme les méthodes bolométriques qui ont des objectifs scientifiques très différents ; elles sont décrites de façon exhaustives dans des articles de revue [27]. Malgré les difficultés inhérentes aux basses températures, les grands avantages de sonder les propriétés thermiques par des méthodes électriques résident à la fois dans le contrôle très précis des puissances injectées et dans une mesure très fine des variations de température grâce à une thermométrie haute sensibilité.

Ces méthodes expérimentales seront mises à profit comme nous le verrons dans la suite du manuscrit pour aller sonder les propriétés thermiques de nanosystèmes à basse température.

Chapitre 2

Transport de phonons dans des structures de basses dimensionnalités

2.1 Introduction

Le transport thermique dans des conducteurs de basse dimension est un sujet de plus en plus étudié à la fois pour en comprendre les mécanismes fondamentaux que pour des applications comme dans l'effet thermoélectrique. Alors que de très nombreuses mesures thermiques sur des nanofils ont été réalisées entre 10K et 300K comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre de ce manuscrit [43], les très basses températures restent relativement peu explorées. La seule expérience qui a été faite jusqu'à maintenant a été réalisée par l'équipe de M. Roukes du California Institut of Technology (Caltec, USA) [20]. Cette expérience a pu mettre en évidence pour la première fois la possibilité de limitation de la conductance thermique dans des objets nanostructurés. Cette expérience reste malgré tout controversée : elle n'a jamais été reproduite jusqu'à maintenant et comporte un certain nombre de problèmes tels que le court-circuit thermique du supraconducteur négligé, la mesure d'un échantillon unique etc...

Dans cette étude nous nous intéressons donc au problème fondamental du transport de chaleur par les phonons dans un conducteur isolant électrique de très petite dimension donc quasi-unidimensionnel. En effet, nous utiliserons des nanofils de silicium monolithiques dont les dimensions sont inférieures aux longueurs d'onde dominantes des phonons à ces températures. Le confinement des porteurs d'énergie entre le réservoir thermique et le centre du fil provoque des perturbations du transport thermique et peut amener à une quantification de la conductance thermique.

Par des mesures de conductance thermique sur des nanofils nous allons observer les effets de tailles finies (rugosités du fil, aspérités). L'utilisation de nanostructures et des basses températures nous permet d'accéder à un régime où il y a compétition entre du transport diffusif en surface et du transport dans lequel les réflexions des phonons sur les parois sont spéculaires. Le choix des longueurs caractéristiques pertinentes est crucial à la fois pour la conception des échantillons et pour la compréhension de ces problèmes de transport de chaleur à petite échelle. Une de ces longueurs est la longueur d'onde dominante des phonons, dont nous avons déjà parlée à la section 1.2.1.

Cette longueur d'onde dominante pour un matériau donné s'écrit :

$$\lambda_{dom} = \frac{hv_s}{2.82k_BT} \tag{2.1}$$

où v_s est la vitesse du son dans le matériau considéré. A cette température, la majorité

de phonons aura une longueur d'onde proche de λ_{dom}. Ces longueurs d'onde varieront fortement d'un matériau à un autre, mais pour le silicium, λ_{dom} à 1K est de l'ordre de 100nm.

2.2 Dispositif expérimental

Les fils de silicium suspendus sont fabriqués à partir de substrat de silicium sur isolant (SOI) au laboratoire à Nanofab ou au LETI dans le cadre d'une collaboration. Leur géométrie déterminera la physique que l'on veut mettre en évidence, l'objectif étant de fabriquer des structures dont la taille avoisine la centaine de nanomètre. Le procédé de fabrication est brièvement décrit figure 2.1.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, pour le silicium à 1K, les longueurs d'onde des phonons sont de quelques dizaines de nanomètre. En collaboration avec Thierry Fournier nous avons donc opté pour une série d'échantillons de 5 à 15μm de long et de section 100x100nm^2, 100x150nm^2 ou 100x200nm^2 ce qui offre une plage de mesure très intéressante entre 0.3 et 10K. Comme on le voit à la Fig. 2.2, on obtient un fil de silicium monocristallin suspendu entre deux contacts. A la fin de cette procédure de fabrication, un transducteur de nitrure de niobium est déposé plein champ sur les structures. Ce transducteur, dont la résistance varie fortement avec la température, sert à la fois de thermomètre et de chauffage ; ses variations de tension seront mesurées en quatre pointes à partir des deux plots répartis de chaque côté du fil. Nous verrons par la suite que l'on peut considérer que l'évacuation de la chaleur se fait principalement par le silicium, donc la mesure de conductance thermique portera bien que sur le nanofil de Si.

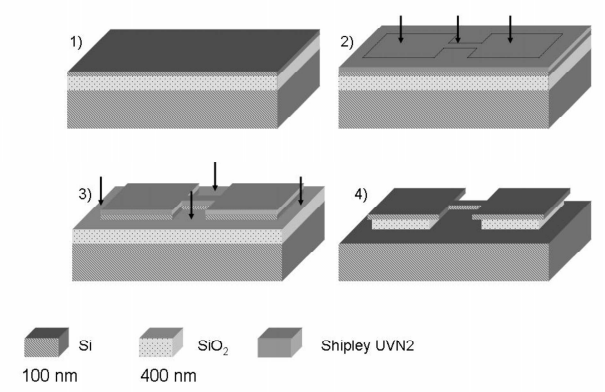

FIG. 2.1 – *Schéma de principe de la fabrication de ces nanostructures. Etape 1 : étalement de résine négative sur substrat SOI. Etape 2 : insolation de la résine électrosensible qui déterminera la forme du nanofil. Etape 3 : Gravure du silicium mis à nu. Etape 4 : Attaque chimique par HF gazeux du SiO_2 pour libérer la structure suspendue [17].*

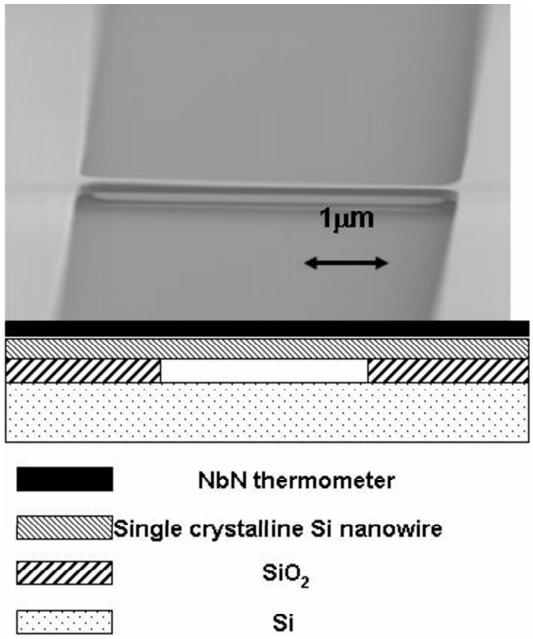

FIG. 2.2 – *Photographie au MEB d'un nanofil de silicium. En dessous le schéma de l'échantillon est donné avec le transducteur en surface (NbN) et la structure suspendue du fil [17].*

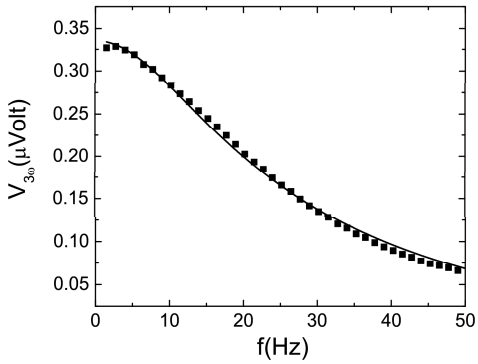

FIG. 2.3 – *Variation en fréquence de la réponse en tension à 3ω (3f) du transducteur. La plage de fréquence de travail sera comprise entre 1 et 4Hz.*

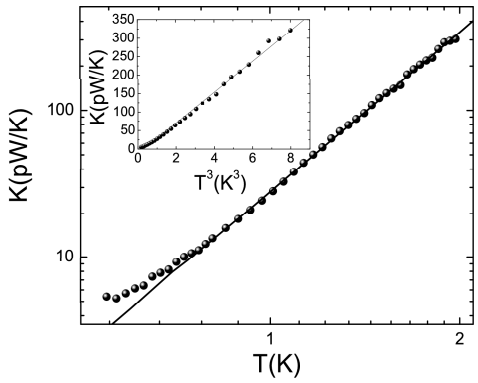

FIG. 2.4 – *Conductance thermique d'un nanofil de silicium de section 200 par 130 nm. Régime en T^3 à haute température (voir insert). La déviation en dessous de 1K s'explique par la variation en température de la longueur d'onde dominante des phonons à basse température.*

Pour réaliser ces expériences de conductance thermique sur des systèmes aussi petits nous avons choisi d'utiliser la méthode dite 3ω. Cette technique consiste à faire osciller la température du transducteur déposé en surface en appliquant un courant électrique à la fréquence f, comme cela a été décrit à la section 1.3.3 du premier chapitre. Une puissance y sera dissipée à la fréquence de $2f$; la tension aux bornes du transducteur oscille, quant à elle, à $3f$; cette composante est directement proportionnelle à la conductance thermique du système thermomètre +échantillon. Comme nous l'avons vu, la relation entre $V_{3\omega}$ et la conductance thermique est donnée par :

$$V_{3\omega} = \frac{4R^2 I^3 \alpha}{\pi^4 K(T)} \tag{2.2}$$

Il faut travailler à suffisamment basse fréquence pour être sûr que le système total soit dans une limite thermique quasi-statique, la figure 2.3 donne la réponse du transducteur à 3ω en fonction de la fréquence ; l'équation 2.2 n'est valide que dans la limite très basse fréquence donc entre 1 et 10Hz [17].

2.3 Conductance thermique de nanofils de silicium

Sur la figure 2.4 la conductance thermique d'un nanofil de silicium est représentée en fonction de la température. On voit une nette décroissance en T^3 à haute température (voir aussi l'insert). Ceci confirme dans un premier temps l'efficacité de notre méthode expérimentale pour mesurer $K(T)$ sur des échantillons nanométriques. Dans un deuxième temps, on remarque une nette déviation à la loi en T^3 attendue. On peut supposer que cette déviation est due à l'apparition d'effets de tailles réduites. En effet, une des conséquences de l'augmentation de la longueur d'onde dominante des phonons à basse température se traduit par une décroissance moins rapide de la conductance thermique car les réflexions de phonons sur les bords rugueux du fil sont de plus en plus spéculaires. La comparaison

des valeurs de conductance thermique mesurées par rapport à ce que l'on attend dans le modèle de Casimir indique une nette contribution des réflexions spéculaires des phonons de grandes longueurs d'onde par rapport aux processus très diffusifs (émission de phonon type corps noir sur les bords du conducteur) [17].

Cette déviation est mise en évidence de façon bien plus nette dans les mesures effectuées par Jean-Savin Heron au cours de son travail de thèse sur des nanofils dont la section est plus étroite. Ces résultats portent sur 4 fils de 100nm par 200nm de section et de longueur identique 10μm, et sont présentés dans les figures 2.5 et 2.6. Le premier point intéressant vient de la grande reproductibilité des mesures de conductance thermique sur des échantillons différents bien que de géométrie identique. Le comportement en T^3 de la conductance thermique à haute température (voir figure 2.5) correspond bien à ce qui est attendu dans le modèle de surface infiniment diffusive comme décrit par Casimir [54] et par Ziman [4]. En effet dans ce modèle, le transport de phonon n'est limité que par la diffusion sur les bords du conducteur, comme un gaz de Knudsen dans un tube (transport d'un gaz dilué). Dans ce cas Berman *et coll.* ont démontré que la conductance thermique est donnée pour un conducteur cylindrique par [55] :

$$K(T) = 3.2 \times 10^3 \left(\frac{2\pi^2 k_B^4}{5\hbar^3 v_s^3} \right)^{(2/3)} \frac{S\Lambda_{Cas}}{L} T^3 \tag{2.3}$$

où v_s est la vitesse des phonons, S et L sont la surface de la section et la longueur du nanofil et Λ_{Cas} est le libre parcours moyen, qui dans la théorie de Casimir est le diamètre du fil (dans le cas de surfaces infiniment rugueuses).

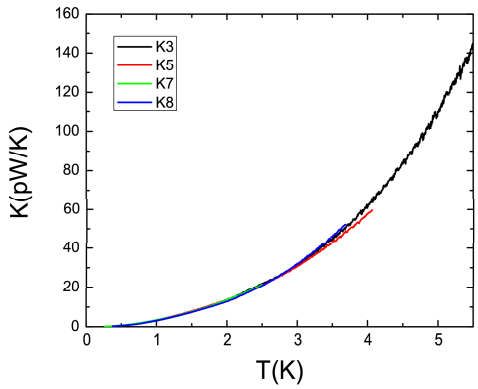

FIG. 2.5 – *Conductance thermique des nanofils de silicium de 100 nm par 200 nm de section et de 10μ m de longueur ; la décroissance est en T^3 au dessus de 2,5K.*

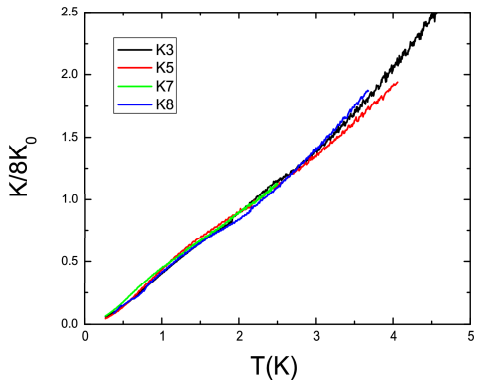

FIG. 2.6 – *Conductance thermique des mêmes échantillons normalisée par 8 quanta de conductance thermique. Cette conductance est linéaire entre 1 et 3K.*

Quand on analyse les résultats pour les températures intermédiaires, c'est à dire entre 1 et 3K, comme on le voit à la figure 2.6, le comportement n'est plus cubique mais quadratique en température. En effet à la figure 2.6, nous avons tracé les mêmes résultats qu'à la figure 2.5 mais normalisés à 2 fois la valeur de la conductance thermique universelle (voir section 1.2.2 équation 1.22) ; le facteur 2 se justifie car l'évacuation de la chaleur par le nanofil se fait par les deux côtés, cette valeur représente la conductance de 2×4 canaux de conduction. La valeur de conductance thermique utilisée pour la normalisation

est particulièrement intéressante car elle est du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées et permet de normaliser les mesures par $1/T$. De plus, cette comparaison nous permettra de comparer nos valeurs de conductance thermique avec la valeur universelle et de discuter de phénomènes, observés ou non, de quantification. Dans la section suivante, nous allons décrire ces changements de régime en tenant compte des rugosités des surfaces du conducteur de phonons en nous basant sur le modèle développé par Ziman dans le chapitre XI de son ouvrage *Electrons and Phonons* [4].

2.4 Effets de bords sur le transport des phonons à basse température

Comme nous l'avons déjà mentionné, la conséquence principale des basses températures est l'augmentation des longueurs d'onde dominantes des phonons λ_{dom}. Nous allons donner une description assez simplifiée du transport thermique en tenant compte du fait que lorsque λ_{dom} devient grand par rapport aux rugosités des surfaces du conducteur thermique alors la diffusion des phonons est fortement perturbée. Ceci se traduit par une augmentation du libre parcours moyen des phonons puisque les réflexions spéculaires deviennent de plus en plus probables.

En suivant le formalisme utilisé par Ziman (nous reprenons les mêmes notations) , nous pouvons décrire le transport thermique à partir de l'équation de Boltzmann et donc d'une fonction de distribution $f_k(r_B, v_n > 0)$, fonction de distribution d'un phonon de vecteur d'onde k, à la position r_B ayant une vitesse $v_n > 0$ par rapport à la normale à la surface $\vec{n}$ (voir figure 2.7).

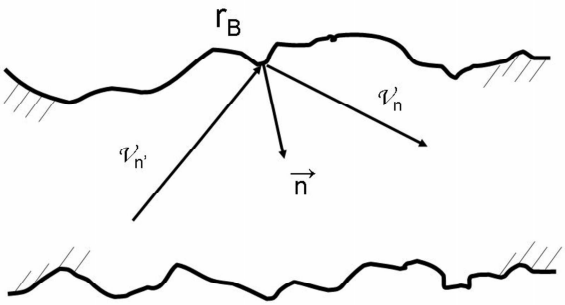

FIG. 2.7 – *Schéma d'une coupe d'un nanofil rugueux avec réflection d'un phonon sur une surface en r_B.*

Tout phonon de vecteur d'onde k émis par la surface est issu de la diffusion d'autres phonons de vecteur d'onde k', ceci peut se traduire par l'écriture de conditions aux limites sur les fonctions de distribution :

$$f_k(r_B, v_n > 0) = \int f_{k'}(r_B, v_n' < 0) R_{k'}^{k} dk' \tag{2.4}$$

En utilisant ces conditions aux limites, on peut réécrire l'équation de Boltzmann pour le transport et trouver à travers la fonction $R^k_{k'}$ ce qui décrit le mieux les diffusions des phonons en surface. $R^k_{k'}$ est en fait la probabilité qu'un phonon de vecteur d'onde k' soit diffusé en un phonon de vecteur d'onde k. Nous supposerons de plus qu'il n'y a pas de changement d'énergie et qu'il n'y a pas de changement du nombre de porteur de chaleur. En se plaçant toujours proche des conditions d'équilibre, nous pouvons écrire la fonction f_k comme étant une petite perturbation par rapport à la fonction de distribution à l'équilibre f^0_k : $f_k(r_B, k) = f^0_k(r_B, k) + g(r_B, k)$, où la fonction $g(r_B, k)$ est une petite perturbation. On vérifie facilement qu'à ce moment là g répond à la même équation aux limites que f :

$$g_k(r_B, v_n > 0) = \int g_{k'}(r_B, v_n^{'} < 0) R^k_{k'} dk' \tag{2.5}$$

Chercher à trouver les solutions g qui satisfont l'équation de Boltzmann, revient à faire une extension de la méthode cinétique en tenant compte des effets de bords du conducteur. Nous ne donnerons pas ici la solution de cette équation car cela dépasse notre objectif mais nous allons chercher quelles sont les conséquences de cette fonction $R^k_{k'}$ sur le libre parcours moyen des phonons.

A ce niveau J.M. Ziman propose d'introduire un paramètre phénoménologique " p " pour remplacer le facteur $R^k_{k'}$, car ce facteur censé décrire l'état de surface, ne peut pas être connu exactement. Dans le cas d'une surface parfaitement rugueuse on aura $p = 0$, c'est le cas limite de la théorie de Casimir, ce qui traduit que tout phonon incident est entièrement diffusé (cela revient à $R^k_{k'} = 0$). A l'inverse quand $p = 1$, le cas d'une surface parfaitement lisse, tout phonon incident est réfléchi de façon spéculaire. Les surfaces réelles seront donc décrites par une adaptation de l'équation 2.5 :

$$g(k, r_B, v_n) = pg(k', r_B, -v_n) \tag{2.6}$$

où p est donc une probabilité comprise entre 0 et 1. Pour résumer, la fonction f^0_k décrit les phonons à $p = 0$ qui participent à la thermalisation et la fonction $g(k, r_B, v_n)$ permet de décrire la fraction de phonons en partie réfléchie.

Notre objectif est maintenant de voir quelles sont les conséquences de ce paramètre p sur le libre parcours moyen des phonons. Tout d'abord, le libre parcours moyen des phonons peut être vu comme la distance sur laquelle un phonon perd la mémoire de ses conditions aux limites. Considérons une onde plane de longueur d'onde λ incidente sur une surface de rugosité $y(x)$. Le déphasage induit peut être évalué à $\varphi(x) = 4\pi y(x)/\lambda$ (voir figure 2.8).

On peut montrer que le paramètre physique pertinent pour décrire les effets de la rugosité sera la variance de ce déphasage afin de prendre en compte les aspects statistiques de notre description : $\overline{\varphi(x)^2} = 16\pi^2\eta^2/\lambda^2$, où η est la racine carrée de la variance de la hauteur des rugosités par rapport à un plan de référence [4]. En fait, η est une mesure de la rugosité (aspérité) des surfaces du nanofil. A partir de cette expression on écrit le paramètre p comme :

$$p(\lambda) = exp(-\pi\overline{\varphi(x)^2}) \tag{2.7}$$

Cette équation traduit parfaitement le fait que quand λ est petit devant η alors p est proche de zéro, dans notre cas, pour une rugosité donnée, ce sera la limite haute température. Inversement quand λ devient très grand, comme ce sera le cas à basse température, alors le paramètre p va tendre vers 1 ce qui traduit l'augmentation des réflexions spéculaires. A l'extrême, à très basse température si $p = 1$ la notion de température locale n'est plus

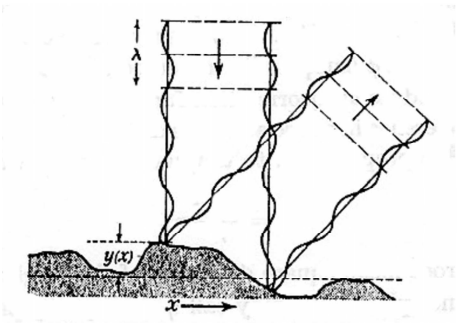

FIG. 2.8 – *Effet d'une aspérité de hauteur $y(x)$ sur la réflexion d'une onde plane acoustique de longueur d'onde λ (extrait de Ziman [4]).*

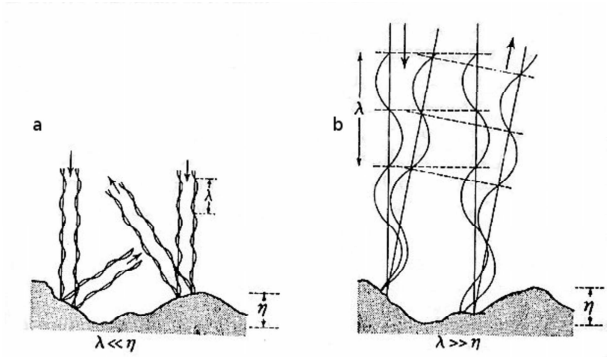

FIG. 2.9 – *a. Réflexion d'une onde plane sur une surface à rugosité η grande devant la longueur d'onde λ (cas classique, diffusion en surface). b. Réflexion d'une onde plane quand $\lambda >> \eta$ (cas spéculaire) (extrait de Ziman [4]).*

valide et, comme nous le verrons plus loin, notre approche expérimentale de type 3ω ne peut plus s'appliquer.

L'expression pour p donnée dans l'équation 2.7 est un peu simpliste et ne peut pas décrire des surfaces réelles par conséquent il est plus pertinent d'introduire une distribution de probabilités $P(\eta)$ pour η d'où :

$$p(\lambda) = \int P(\eta) exp(-\pi \overline{\varphi(x)^2}) d\eta \tag{2.8}$$

et donc comme il y a un facteur exponentiellement atténué, on peut limiter l'intégrale à :

$$p(\lambda) \cong \int_0^{\lambda/4\pi} P(\eta) d\eta \tag{2.9}$$

En résolvant l'équation de Boltzmann pour la fonction g, en tenant compte des effets de rugosité, on peut en déduire les effets de rugosité sur le libre parcours moyen (le calcul est fait dans Ziman) :

$$\Lambda_{ph} = \frac{1+p}{1-p} \Lambda_0 \tag{2.10}$$

où Λ_0 représente le libre parcours moyen dans la limite de Casimir, c'est à dire le diamètre du nanofil.

Nous proposons de prendre cette valeur pour le libre parcours moyen et de l'utiliser dans l'équation 2.3 pour calculer la nouvelle dépendance en température de la conductance thermique de nos nanofils.

2.5 Variation en température de la conductance thermique

2.5.1 Accord modèle-expérience

Nous allons donc chercher à décrire nos résultats expérimentaux à la lumière de l'expression 2.3 utilisant l'équation 2.10 pour le libre parcours moyen. La dépendance en

température de la longueur d'onde dominante des phonons va introduire une nouvelle dépendance en température de la conductance thermique.

Le seul élément inconnu de nos équations est la distribution des aspérités $P(\eta)$. Afin de calculer l'intégrale 2.9, nous devons choisir une fonction $P(\eta)$ qui décrive bien la rugosité des nanofils et qui puisse donner une bonne description de nos résultats expérimentaux. Nous avons choisi une fonction simple qui donne cette distribution de l'amplitude des défauts :

$$P(\eta) = \frac{1}{\eta_0} e^{-\eta/\eta_0} \tag{2.11}$$

où η_0 donne une idée de la rugosité moyenne, ce sera le seul paramètre d'ajustement de notre modèle. Nous aurions pu introduire une coupure pour les fortes rugosités mais cela n'est pas nécessaire car leurs contributions décroissent exponentiellement. L'accord entre cette description et nos résultats expérimentaux est donnée à la figure 2.10, on y voit que les mesures sont très bien décrites entre 1K et 5K ; en particulier le changement de dépendance en température.

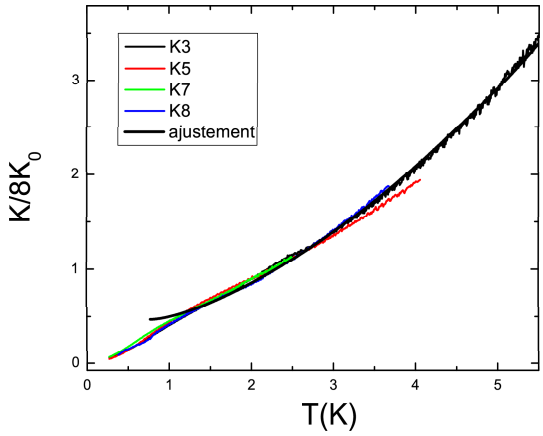

FIG. 2.10 – *Conductances thermiques des échantillons K3, K5, K7 et K8 normalisées à $8\pi^2 k_B^2 T/(3h)$ comparées à l'ajustement proposé dans le texte. L'accord est excellent entre 1K et 5K et décrit bien la transition d'un régime en T^3 à une dépendance quadratique.*

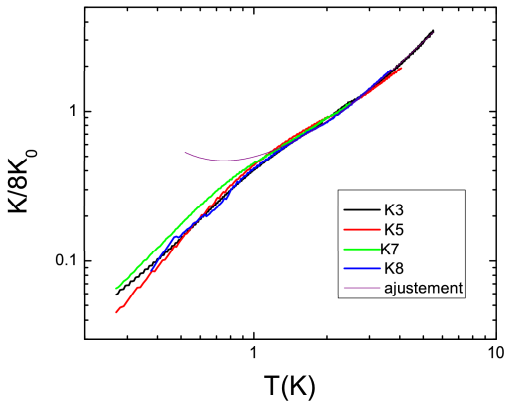

FIG. 2.11 – *La conductance thermique des mêmes échantillons est dessinée en échelle logarithmique afin de mettre en évidence les déviations à basse température, c'est à dire en dessous de 1.5K.*

Si nous calculons l'expression de la conductance thermique à partir de 2.3 en utilisant l'équation 2.10 pour le libre parcours moyen, nous trouvons que $K(T)$ peut s'écrire :

$$K(T) = 1.55 \times 10^{-5} \Lambda_{ph} T^3 \tag{2.12}$$

alors que le meilleur ajustement est obtenu pour une loi donnant :

$$K(T) = 1.35 \times 10^{-5} \left(\frac{2 - e^{-4\pi\lambda_{dom}(T)/\eta_0}}{e^{-4\pi\lambda_{dom}(T)/\eta_0}} \right) \Lambda_{Cas} T^3 \tag{2.13}$$

où Λ_{Cas} est le libre parcours moyen de la théorie de Casimir et vaut la largeur du nanofil : 100nm ; le coefficient multiplicatif de 1.55×10^{-5} devant l'équation 2.12 est obtenu uniquement à partir des données géométriques des nanofils. Celui de l'équation 2.13 de 1.35×10^{-5}

est trouvé en cherchant le meilleur ajustement. L'accord entre les deux est excellent entre 1K et 5K. Nous avons donc une très bonne description du passage d'une loi en T^3 à une loi quadratique. Nous reviendrons plus loi sur le désaccord pour les températures inférieures à 1K. Cet accord est obtenu pour une loi 2.11 utilisant une rugosité de $\eta_0 \cong 4$ nm. Ceci veut dire que dans notre modèle la grande majorité des aspérités est plus petite que 4 nm (η_0) ce qui physiquement est très satisfaisant pour ces fils de 200nm par 100nm de section.

La conclusion que l'on peut en tirer est qu'à très basse température, le libre parcours moyen augmente très fortement lorsque l'on décroît la température. Ceci est dû au fait que lorsque T diminue, la longueur d'onde dominante des phonons devient grande par rapport à la hauteur des aspérités des bords du fil et par conséquent la majorité des phonons se réfléchissent de façon spéculaire sur la surface comme cela avait été expliqué à la figure 2.9. Le transport des phonons est donc favorisé lorsque λ_{dom} augmente, les bords du fil peuvent être considéré comme étant de plus en plus lisse et les réflexions de moins en moins diffusive.

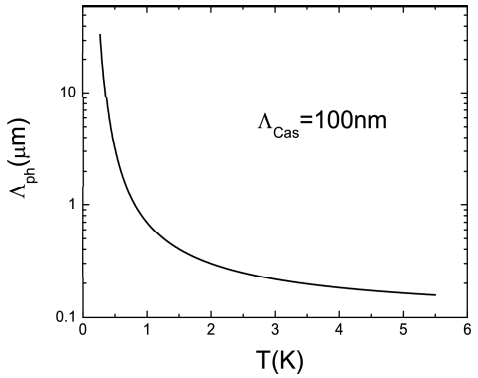

FIG. 2.12 – *Variation du libre parcours moyen Λ_{ph} dans notre modèle. En dessous de 1K, celui ci devient très grand par rapport à la section du fil.*

Une des conséquences possibles de cette observation est donc l'augmentation du libre parcours moyen, ce qui veut dire que la longueur d'un tronçon du nanofil sur lequel on peut définir une température devient de plus en plus grand. A la limite où Λ_{ph} devient de l'ordre de la longueur du fil (voir figure 2.12), les phonons réfléchis de façon spéculaire ne participent plus à la thermalisation et on ne peut plus définir une température $T(x)$. La théorie de Casimir ne peut donc plus s'appliquer *stricto sensu* dans ce type de nanostructures.

De fait dans cette limite, la méthode 3ω ne peut pas être utilisée car on ne peut plus définir de température locale (voir la section 1.6) et les signaux présentés dans la figure 2.11 en dessous de 1K n'ont pas de sens physique évident à interpréter. Ceci pourrait être la cause du décalage entre la modélisation et les mesures à ces basses températures. Par conséquent, cette méthode de mesure ne peut certainement pas être utilisée sur des nanofils pour des mesures de conductance thermique en réfrigérateur à dilution.

Enfin il est important de discuter la valeur de la conductance thermique. Nous avons présenté les mesures de conductance normalisée par $8\ \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}$, valeur universelle à laquelle on peut s'attendre pour des nanofils. Il est absolument clair que les valeurs mesurées sont très proches de cette valeur, voire même inférieures quand $T \leq$2K . Pourtant, on ne peut pas s'attendre à observer à ces températures la quantification de la conductance

thermique car λ_{dom} reste petite devant la section du nanofil, par conséquent on est loin de la situation de l'expérience de M. Roukes et K. Schwab [20]. Nous sommes donc en présence de nanofil dont la conductance thermique est assez faible.

2.5.2 Conduction thermique parasite du NbN

Nous n'avons pas mis d'ordre de grandeur sur la conduction thermique par le thermomètre en nitrure de niobium. Nous avons choisi volontairement un matériau dont la résistivité est très élevée pour limiter toute conduction thermique par les électrons. Pour l'évaluer nous utiliserons la loi de Wiedemann-Franz qui relie la conduction électrique et la conduction thermique des électrons à travers l'équation 1.25. Typiquement la résistance à 1K des thermomètres déposés sur les fils de silicium est de 200kΩ. Ce qui donne une conductance thermique pour le thermomètre de $K_{NbN} = 10^{-13}$W/K, une valeur beaucoup plus faible que celle généralement mesurée autour de 1K pour le système totale qui est de 5×10^{-12}W/K. Il aparit donc raisonnable de ne pas avoir tenu compte de cette conduction thermique dans notre modélisation.

En ce qui concerne la conduction par les phonons dans le NbN, une estimation à partir de données que l'on possède sur les matériaux amorphes nous permet d'estimer celle-ci entre 10^{-14}W/K et 10^{-16}W/K pour cette géométrie, par conséquent la conduction thermique par les phonons dans le NbN ne participe pas aux échanges thermiques.

2.5.3 Coefficients de transmission

Dans notre modèle nous avons implicitement admis que les coefficients de transmission entre le nanofil et les réservoirs sont de 1, c'est à dire que la probabilité qu'un phonon soit transmis entre les réservoirs est maximale. Il a été démontré que ces coefficients de transmission à très basse température peuvent avoir un rôle très important dans l'observation de la conductance thermique universelle (voir la section1.2.2) [19]. Depuis quelques années de nombreux travaux théoriques portent sur la modélisation de la conduction thermique à ces échelles en utilisant le formalisme des fonction de Green [56] ou à haute température le formalisme de la dynamique moléculaire [57].

Récemment S. Volz *et coll.* ont montré que dans le régime quantique, la conductance de nanofils de 10nm de diamètre pouvait être limitée en fait par les contacts du nanofil sur les réservoirs [58]. En fait, une mesure de conductance thermique pourrait revenir à une mesure de la conductance thermique du contact et donc une mesure des coefficients de transmission. Nous ne pensons pas être dans ce régime car nos nanofils ont des sections beaucoup plus larges que celle proposées par Y. Chalopin *et coll.* par conséquent dans nos expériences au dessus de 1K, il paraît raisonnable de penser que les coefficients de transmission sont maximaux et approchent la valeur de 1. Pour nos nanofils, la transition vers un régime quantique doit se faire à beaucoup plus basse température [59], la mesure proposée est donc bien une mesure de la conductance du nanofil et pas une mesure de la conductance des contacts sur les réservoirs.

2.6 Cristaux phononiques

Une idée logique, suite à ces paragraphes est d'essayer de contrôler la rugosité du fil de façon artificielle. Nous avons donc fabriqué des nanofils dont les bords sont gravés en forme de sinusoïde. De cette façon on peut espérer créer un cristal phononique, c'est à dire

un conducteur de phonon dont une longueur d'onde serait interdite. Une modélisation de ce type de structure a été réalisée par Cleland et coll. [52], les auteurs ont montré que pour ce type de nanofil un gap s'ouvre dans la densité d'état des phonons et par conséquent, à la température pour laquelle la longueur d'onde dominante des phonons égale la périodicité de la modulation sinusoïdale des bords, on s'attend à un minimum de conductance thermique (voir figure 2.13). En effet, pour cette température et pour cette longueur d'onde, les phonons n'arrivent pas à se transmettre le long du nanofil.

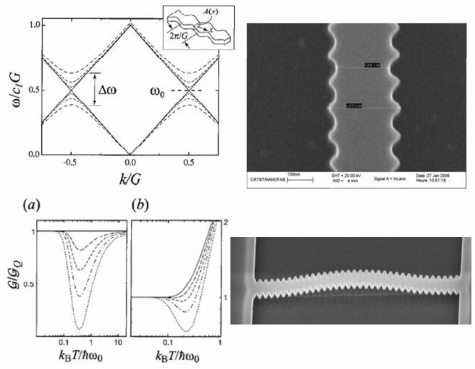

FIG. 2.13 – *(Haut à gauche) Densité d'état des phonons dans un conducteur dont les bords sont modulés, apparition d'un gap dans cette densité d'état. (Bas à gauche) Conductance thermique en fonction de la température (voir [52]). (A droite) Image SEM de nanofil de silicium.*

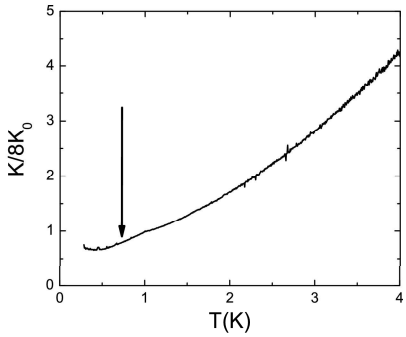

FIG. 2.14 – *Mesure d'un nanofil de silicium dont le bord a une modulation sinusoïdale d'une amplitude de 30nm et de périodicité 200 nm.*

La mesure proposée à la figure 2.14 concerne un fil de 7μm de long de 300 nm de large ayant une modulation de 30 nm. La modulation reste d'amplitude faible par rapport à la largeur du nanofil et par conséquent l'effet sur la conductance thermique doit être faible. De fait, nous ne pouvons pas voir de signature particulière sur la conductance thermique (voir figure 2.14). Une faible dépression apparaît toute fois sur la conductance thermique en dessous de 1K (voir la flèche sur la figure 2.14). Ces expériences seront continuées sur des échantillons ayant des modulations plus prononcées afin d'avoir des effets plus évidents.

Ce type de structures peut être particulièrement intéressantes à utiliser pour réaliser des interrupteurs thermiques dans des nanosystèmes que l'on souhaiterait isoler thermiquement.

2.7 Conclusion

La modification des propriétés physiques induit par la géométrie du système peut donc avoir de nombreuses conséquences à la fois théorique sur la physique des phonons en milieu confiné, qu'expérimentales par la mise en évidence des effets de surfaces mais aussi technologique lorsque de tels systèmes en silicium seront inclus dans nos futurs dispositifs.

Chapitre 3

Supraconductivité mésoscopique

Si les comportements électriques des supraconducteurs dans la limite mésoscopique sont assez bien connus, il n'en est pas de même de leurs propriétés thermiques et thermodynamiques sur lesquelles très peu d'expériences ont été réalisées.

Nous allons nous intéresser à la thermodynamique des objets méso et nanoscopiques, plus précisemment à l'étude des variations de chaleur spécifique dans un réseau d'anneaux et de disques supraconducteurs sans interaction magnétique. En effet, la pénétration successive de vortex dans des boucles par l'application d'un champ magnétique extérieur affecte fortement l'énergie libre du système et donc les courants qui circulent dans l'anneau. La chaleur spécifique sera donc de fait une sonde de première importance permettant de mettre en évidence ce type de comportement mettant en jeu des transitions de phase qui n'existent pas dans l'état supraconducteur massif. Nous cherchons donc dans un premier temps à voir la signature thermique ou thermodynamique de la pénétration de vortex dans une nanostructure supraconductrice. Par la suite, nous chercherons à mettre en évidence les conséquences de la quantification du flux dans des structures annulaires ou dans des disques supraconducteurs. Enfin, nous mettrons directement en évidence les conséquences de la nanostructuration sur la physique des transitions de phase du 2ième ordre en décrivant les diagrammes de phase de ces nano-objets sous champ magnétique et en température.

Les longueurs physiques caractéristiques qui vont jouer un rôle dans ces systèmes sont la longueur de cohérence supraconductrice $\xi(T)$ ainsi que la longueur de pénétration du champ magnétique $\lambda(T)$. Le terme de *mésoscopique* est défini pour des systèmes supraconducteurs dont la longueur géométrique est proche de l'une ou de ces deux longueurs caractéristiques de la supraconductivité. Ces longueurs sont en général de l'ordre de quelques centaines de nanomètre. Les techniques de lithographie électronique permettent donc de fabriquer des objets de ces tailles et par conséquent d'accéder à ces limites mésoscopiques. La compétition entre ces deux longueurs va contrôler la physique de la pénétration des champs magnétiques dans les matériaux supraconducteurs. Le rapport entre $\lambda(T)$ et $\xi(T)$ est appelé κ ; ce rapport défini deux types de supraconducteur :

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \text{Supraconducteur de type I} \tag{3.1}$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \text{Supraconducteur de type II} \tag{3.2}$$

Les supraconducteurs de type I expulsent le champ magnétique appliqué (effet Meissner) jusqu'à ce que ce dernier atteigne le champ critique thermodynamique $H_c(T)$ (défini par

l'Eq. (3.8), au-delà duquel la supraconductivité disparaît : tout le volume devient normal. Cependant, dans le cas d'une couche mince soumise à un champ perpendiculaire, le champ ne peut être totalement exclu, car les lignes de champ ne peuvent pas être trop déformées. L'échantillon est alors dans l'état intermédiaire : il y a coexistence entre régions normales et supraconductrices.

Nous nous intéresserons ici plutôt aux supraconducteurs de type II. Ces matériaux sont des diamagnétiques parfaits jusqu'à un premier champ critique H_{c1} ; au dessus de ce champ ils restent supraconducteurs malgré la pénétration du champ sous forme de vortex, jusqu'à un second champ critique H_{c2}, au-delà duquel ils transitent dans l'état normal. Entre H_{c1} et H_{c2}, le champ magnétique pénétre sous forme de vortex. Au coeur de ces structures, le paramètre d'ordre supraconducteur s'annule et des courants d'écrantages circulent autour d'où le nom de vortex.

Dans le cas de l'aluminium, le supraconducteur que nous avons choisi pour nos travaux, il est de type I sous forme massive mais devient de type II en couche mince et en limite sale car la longueur de cohérence des paires est largement diminuée.

On peut démontrer à partir des équations de Ginzburg-Landau que dans le cas d'un anneau supraconducteur, le flux magnétique inclu dans l'anneau est quantifié à la valeur $\phi_0 = h/2e$. La circulation de supercourant de paires de Cooper de charge $2e$ dans l'anneau permet d'écranter le champ magnétique en excès par rapport à un nombre entier de ϕ_0. Cette circulation de supercourant est aussi définie comme un vortex, parfois appelé géant, puisque'il prend la forme de la nanostructure, et par conséquent peut être beaucoup plus large qu'un vortex dans une structures massives. Nous allons tout de suite voir dans le paragraphe suivant l'impact sur la chaleur spécifique de la présence de type d'objet dans des supraconducteurs mésoscopiques. Ces résultats ont été obtenus dans le cadre de la thèse de Florian Ong [60] ; les échantillons ont été réalisés en étroite collaboration avec la centrale *NANOFAB*. Les calculs de chaleur spécifique hors équilibre ont été réalisés en collaborations avec Sergey Skipetrov du Laboratoire de Physique et de Modélisation des Milieux Condensés (LPM2C).

3.1 Calcul de la chaleur spécifique pour des objets supraconducteurs mésoscopiques à partir de la théorie de Ginzburg-Landau

Nous donnerons ici les pistes de calculs de la chaleur spécifique afin d'apporter une vision de ce que l'on peut attendre pour des systèmes mésoscopiques en température et sous champ. La théorie de Ginzburg-Landau permet de décrire cette transition de phase métal normal-supraconducteur du deuxième ordre avec le même formalisme utilisé par Landau pour décrire les transitions de phase mettant en jeu un paramètre d'ordre. Ce formalisme ne devrait être utilisé que près de T_c, cependant de très nombreuses modélisations ont utilisé cette théorie bien au delà de son domaine d'application (c'est à dire à $T \leq T_c$) avec un certain succès dans la description des phénomènes observés. Dans le cas de la supraconductivité, le paramètre d'ordre est le module de la fonction d'onde, la phase étant homogène sur tout l'échantillon en abscence de champ magnétique :

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \exp\left[i\theta(\vec{r})\right] \tag{3.3}$$

Energie libre

Dans cette théorie phénoménologique on écrit l'énergie libre supraconductrice sous la forme [61] :

$$F_{\text{supra}} = F_{\text{tot}} - F_{\text{normal,H=0}} \tag{3.4}$$

$$F_{\text{supra}} = \int_V \left\{ a|\Psi|^2 + b/2|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{H^2(\vec{r})}{2\mu_0} \right\} d^3\vec{r} \tag{3.5}$$

où F_{tot} est l'énergie libre totale du système, $F_{\text{normal,H=0}}$ est la contribution du métal normal en champ nul. V est le volume du supraconducteur, $m^* = 2m_{e^-}$ et $e^* = 2e$ sont la masse et la charge d'une paire de Cooper. a et b sont deux coefficients dépendant *a priori* de la température ; en notant $t = T/T_c$ où T_c est la température critique en champ nul [62] :

$$a(T) \;\; \alpha \;\; \frac{1-t^2}{1+t^2} \approx 1 - t \tag{3.6}$$

$$b(T) \;\; \alpha \;\; \frac{1}{(1+t^2)^2} \approx \text{constante} \tag{3.7}$$

A partir de $a(T)$ et $b(T)$ on définit le champ critique thermodynamique $H_c(T)$, exprimé en Tesla, et on déduit son comportement avec T près de T_c :

$$\frac{a^2(T)}{2b(T)} = \frac{H_c^2(T)}{2\mu_0} \tag{3.8}$$

$$H_c(T) = H_c(0)\left(1 - t^2\right) \tag{3.9}$$

Chaleur spécifique

A l'équilibre thermodynamique, nous allons chercher quelle fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ minimise l'énergie libre de Ginzburg-Landau en tenant compte des spécificités du système considéré : symétrie cylindrique, connexité, etc... Une fois la fonction d'onde trouvée, sa valeur sera réinjectée dans l'expression de l'énergie libre. A partir de cette nouvelle fonction d'état, nous pourrons calculer les contributions de la supraconductivité à l'entropie et la capacité calorifique à volume constant du système en utilisant :

$$S = -\left(\frac{\partial F_{\text{supra}}}{\partial T}\right)_v \tag{3.10}$$

$$C_{\text{v}} = -T\left(\frac{\partial^2 F_{\text{supra}}}{\partial T^2}\right)_v \tag{3.11}$$

Expérimentalement nous avons accès à C_{p}, la capacité calorifique à pression constante. Cependant, comme nous travaillons sur des échantillons solides, ces deux grandeurs sont confondues. Dans la suite, on parlera simplement de la capacité calorifique C.

Nous pouvons déjà tirer des enseignements à partir de ces expressions. Tout d'abord si on se place près de T_c, au premier ordre on peut considérer que le coefficient b de l'énergie libre ne dépend pas de la température et par conséquent il est évident que la seconde dérivée en température de l'énergie libre est indépendant du champ magnétique. Il faut décroître la température pour obtenir une fonction $\partial C/\partial\phi$ non nul. C'est exactement ce que nous verrons dans les expériences.

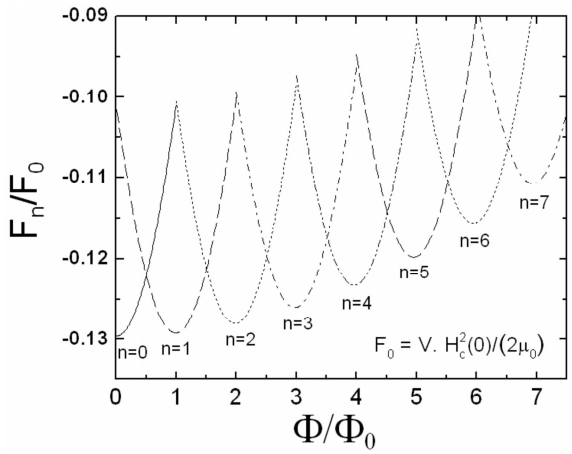

FIG. 3.1 – *Tracé de l'énergie libre supraconductrice en fonction du flux réduit* $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_0}$, *d'après l'expression (3.19), avec les paramètres géométriques* $r_0 = 1\mu m$ *et* $w = 200nm$, $\xi(0)$ *=160 nm,* $t = 0.800$, *pour* $n = 0$ *à 7.*

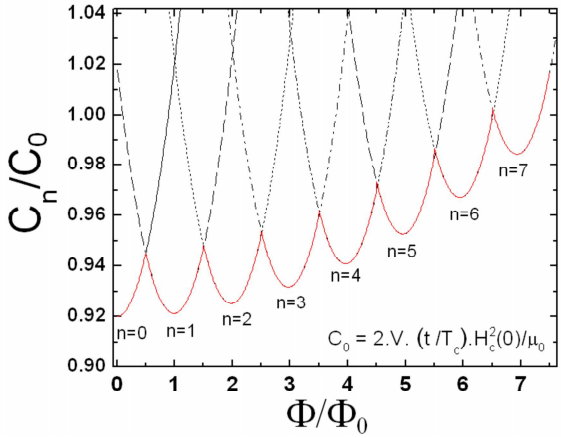

FIG. 3.2 – *Capacité calorifique d'un anneau d'après la théorie de Ginzburg-Landau en fonction de* $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_0}$. *Les différentes branches sont tracées pour* $n = 0$ *à 7 d'après la formule (3.23) à* $t = 0.80$. *La courbe rouge en trait plein correspond à la capacité calorifique attendue à l'équilibre thermodynamique.*

Cas d'un anneau supraconducteur

Pour donner un exemple de calcul de $C(T, H)$, nous pouvons prendre le cas des anneaux supraconducteurs de faible épaisseur e : $e < \lambda$ et $e < \xi$ et de faible largeur w. Etant donnée la symétrie cylindrique du problème, nous recherchons la fonction d'onde décrivant le système sous la forme d'un état de vortex géant (ou GVS, pour Giant Vortex State) [63, 64] :

$$\Psi_n(\rho, \theta) = f_n(\rho) \exp(in\theta) \tag{3.12}$$

où n est appelé vorticité, ou encore moment angulaire du vortex. Physiquement n est le nombre de quanta de fluxoïde constituant le vortex géant.

$$\frac{F_{\text{supra,n}}}{V} = a f_n^2 + \frac{b}{2} f_n^4 + \frac{f_n^2}{2m^* V} \int_V \left\{ -\frac{n\hbar}{\rho} + \frac{1}{2} e^* \rho H_0 \right\}^2 d^3\vec{r} \tag{3.13}$$

La fonction d'onde (3.12) décrivant le système doit minimiser l'énergie libre ; la minimisation de la densité d'énergie libre (3.13) par rapport à une variation arbitraire de f_n^2 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial f_n^2} \left[\frac{F_{\text{supra,n}}}{V} \right] = a + b f_n^2 + \frac{1}{2m^* V} \int_V \left\{ -\frac{n\hbar}{\rho} + \frac{1}{2} e^* \rho H_0 \right\}^2 d^3\vec{r} = 0 \tag{3.14}$$

Le volume V de l'anneau circulaire a pour expression :

$$V = 2\pi d \int_{r_0 - w/2}^{r_0 + w/2} \rho d\rho = 2\pi r_0 d w \tag{3.15}$$

où r_0 est le rayon de l'anneau et w sa largeur. Des équations (3.14) et (3.15) on déduit l'expression de f_n^2 qui minimise l'énergie libre :

$$f_n^2 = -\frac{a}{b} \left\{ 1 - \frac{\xi^2}{r_0^2} \times I(n, \phi) \right\} \tag{3.16}$$

où :

$$I(n,\phi) = \left[(n-\phi)^2 + \left(\frac{n^2}{3}+\phi^2\right)\left(\frac{w}{2r_0}\right)^2\right] \tag{3.17}$$

où la longueur de cohérence apparaît sous la forme $\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|a|}}$, $\phi = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ est le flux réduit, avec $\Phi = \pi r_0^2 H_0$ le flux magnétique à travers l'anneau et $\Phi_0 = \frac{h}{e^*}$ le quantum de flux supraconducteur.

En réinjectant la solution (3.16) dans l'équation (3.13), on obtient la densité d'énergie libre du système :

$$\frac{F_{\text{supra,n}}}{V} = -\frac{a^2(T)}{2b(T)}\left\{1-\left(\frac{\xi(T)}{r_0}\right)^2 I(n,\phi)\right\}^2 \tag{3.18}$$

D'après l'expression définissant le champ critique thermodynamique (Eq. 3.8), sa dépendance en température (Eq. 3.9) et en introduisant la dépendance exacte de $\xi(T)$, on peut réécrire l'expression (3.18) sous la forme :

$$\frac{F_{\text{supra,n}}}{V} = -\frac{H_c^2(0)}{2\mu_0}\left\{\left(1-t^2\right)-\left(\frac{\xi(0)}{r_0}\right)^2\left(1+t^2\right)\times I(n,\phi)\right\}^2 \tag{3.19}$$

où la température apparaît explicitement. La figure 3.1 présente un faisceau ($n = 0$ à 7) de courbes $F_{\text{supra,n}}(\phi)$ normalisées par la constante F_0 :

$$C_0 = V \times \frac{H_c^2(0)}{2\mu_0} \tag{3.20}$$

Si l'on suppose que le système est à tout instant à l'équilibre thermodynamique, alors l'énergie libre du système est, à ϕ donné, minimale. Ainsi, quand on balaye le champ magnétique positivement depuis le champ nul, le système part de l'état n=0, puis à une certaine valeur de champ, $F_{\text{supra,0}}$ devient supérieure à $F_{\text{supra,1}}$, donc le système transite dans l'état n=1. Quand on continue d'augmenter le champ, le système va transiter dans l'état n=2, puis n=3 etc. Physiquement, à chaque incrémentation de n d'une unité, un vortex pénètre dans l'anneau, c'est à dire que l'anneau admet un quantum de fluxoïde supplémentaire.

En dérivant l'expression (3.19) deux fois par rapport à la température (Eq. 3.11), on obtient la contribution C_n de la supraconductivité à la capacité calorifique totale de l'anneau dans l'état Ψ_n :

$$C_n/V = -T\left(\frac{\partial^2 F_{\text{supra,n}}/V}{\partial T^2}\right) \tag{3.21}$$

$$C_n/V = -\frac{t}{T_c}\left(\frac{\partial^2 F_{\text{supra,n}}/V}{\partial t^2}\right) \tag{3.22}$$

$$C_n/V = 2\frac{t}{T_c}\frac{H_c^2(0)}{\mu_0}\times \left\{(3t^2-1)+6t^2\left(\frac{\xi(0)}{r_0}\right)^2 I(n,\phi)+(3t^2+1)\left(\frac{\xi(0)}{r_0}\right)^4 I^2(n,\phi)\right\} \tag{3.23}$$

L'ordre de grandeur de l'amplitude δC de ces oscillations peut être évalué directement sur la Fig. 3.2 : on mesure pour $\delta(C/C_0)$ environ 0.02. Or C_0 est calculable connaissant

le volume d'un anneau, le champ critique thermodynamique de l'aluminium ($H_c(0) = 9.9$ mT [1]) et la température. Pour l'anneau étudié, $C_0 = 4.04$ pJ/K, d'où $\delta C \approx 0.08$ pJ/K. Une telle variation de capacité calorifique est très faible, mais devrait cependant être accessible à notre capteur.

Pour conclure cette partie, on peut aussi envisager le calcul de C_p pour des disques épais. Il est beaucoup plus difficile dans ce cas de résoudre les équations ci-dessus. Les hypothèses simplificatrices de faible épaisseur et de faible largeur ne peuvent plus se faire et le calcul doit faire intervenir de lourdes modélisations numériques. Ces modélisations sont en cours en collaboration avec l'équipe de F. Peeters et M. Milosevic de l'Université d'Antwerp en Belgique.

3.2 Le capteur de capacité calorifique

Comme nous l'avons déjà expliqué dans la première partie de ce manuscrit, nous utilisons un capteur microstructuré à base de membrane de silicium de 10 μm d'épais (voir Fig. 3.3). La technique de mesure calorimétrique est la méthode par oscillation de température, méthode qui permet, par l'utilisation d'une détection synchrone et d'une thermométrie très haute sensibilité, d'obtenir les meilleures résolutions [37]. Nous nous intéressons ici à la mesure de nano-objets lithographiés, par conséquent, il est pertinent de comparer la résolution ramenée au μm^2 entre la technique de calorimétrie par relaxation utilisée par Fon *et al.* [36] sur membrane de nitrure de silicium et notre technique. La première technique permet une mesure ayant une sensibilité en capacité calorifique d'environs 500 k_B alors que la notre nous permet de mesurer des variations aussi faibles que 20 k_B par μm^2.

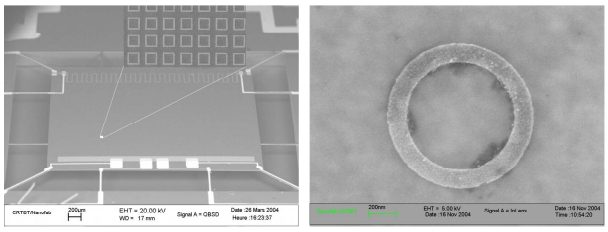

FIG. 3.3 – *Photographie acquise au MEB d'une membrane en silicium sur laquelle sont lithographiés des anneaux en aluminium de 2 μm de côté. Cliché pris au MEB d'un anneau d'aluminium de diamètre 1 μm.*

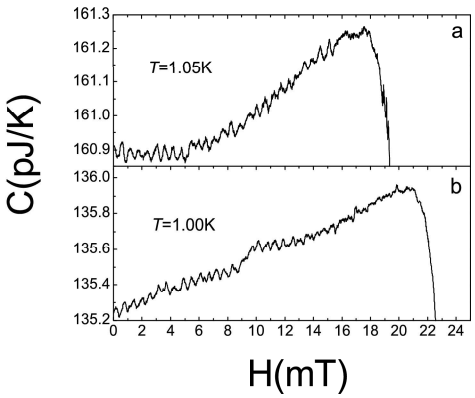

FIG. 3.4 – *Capacité calorifique (C_p) d'anneaux supraconducteurs de diamètre 2 μm à 1K. Les oscillations de C_p sont dues à la pénétration du champ magnétique dans les anneaux par entrée de vortex.*

Sur ces membranes, les nano-objets sont lithographiés par lithographie électronique en très grand nombre (entre 4×10^5 et $\times10^7$ suivant leurs tailles). Une distance de l'ordre de la taille des objets elle-même est respectée afin d'éviter toute interaction entre eux. Leur

capacité calorifique est de l'ordre de 0.1 nanoJoule/K à 1K et une détection de moins de 10 FemtoJoule/K est possible (voir Fig. 3.4) [37].

3.3 Transition de phase et état métastable- I Anneaux mésoscopiques

3.3.1 Transition de phase multi-vortex

La première expérience que je souhaite décrire porte sur quelques 450 000 anneaux de 2 μm de diamètre en aluminium (ou 1 million d'anneau de 1 μm de diamètre) voir Fig. 3.3 déposés par lithographie électronique à la centrale Nanofab. La température critique de l'aluminium a été mesurée par le saut de capacité calorifique dû à la transition métal normal-supraconducteur à 1.19K. Ce saut de capacité calorifique à la transition est de 2x10^{-12} J/K (2pJ/K) correspond à la transition d'environ 70ng d'aluminium, ce qui est attendu au vu du nombre d'anneau déposés. Les mesures de capacité calorifique (C_p) sont présentées à la Fig. 3.4. Des oscillations de C_p à une fréquence correspondant à un ϕ_0 sont clairement visibles pour des températures relativement proches de T_c (autour de 1K) [37].

La transformée de Fourier du signal donne l'existence d'un pic à 1.72 mT^{-1}, ce qui correspond à un 0=0.58mT, c'est-à-dire un quantum de flux dans une boucle de 1.89 m de diamètre. La pénétration d'un vortex dans une boucle supraconductrice s'accompagne donc d'un saut significatif (10^{-19} J/K par anneau) de capacité calorifique.

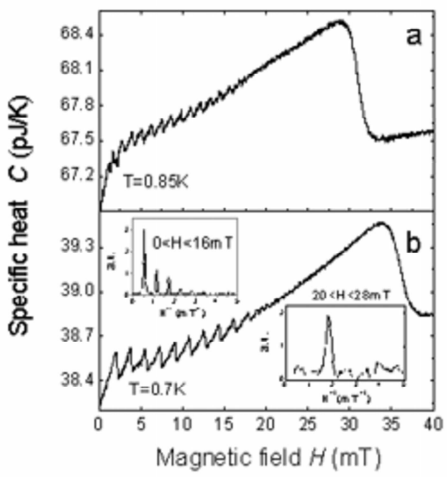

FIG. 3.5 – *Mesure de capacité calorifique à plus basse température sur des anneaux de 2 μm de diamètre. Loin de $T-c$, à T =0.85K, des variations de Cp apparaissent à $2\phi/\phi_0$ et à T =0.7K ces mêmes variations apparaissent pour ϕ/ϕ_0=3.*

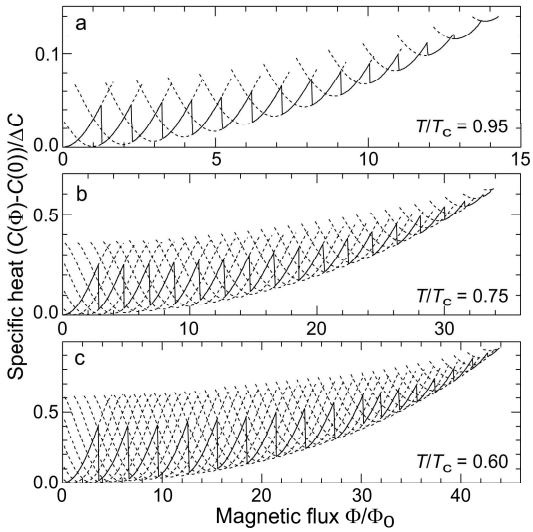

FIG. 3.6 – *Résultat des modélisations numériques pour les boucles de 2μm de diamètre pour différentes température. Les résultats expérimentaux sont bien reproduits.*

La compréhension de ce phénomène propre à des anneaux déconnectés met en jeu la métastabilité des états d'équilibre des courants dans les boucles. En effet, l'amplitude

des oscillations observées à la Figure 3.4 ainsi que les deux mesures présentées dans la figure 3.5 à plus basse température, indiquent que le comportement est loin de suivre un comportement thermodynamique à l'équilibre. Contrairement à ce qui a été calculé dans le paragraphe 3.1, la capacité calorifique ne suit pas l'état de plus basse énergie (voir figure 3.2). Ce comportement est encore plus marqué à plus basse température ($T = 0.7K$), ou les variations de capacité calorifique peuvent avoir des périodicités correspondant en fait à la pénétration de plusieurs vortex ce qui n'était pas autorisé dans le calcul à l'équilibre.

Cette physique a été parfaitement décrite par la théorie de Ginzburg-Landau dépendant du temps dans le cadre d'une collaboration avec Serguei Skipetrov du Laboratoire de Physique et Modélisation de Milieux Condensés (LPMMC). Loin de T_c, les modélisations montrent que lorsque le système bascule, il va vers l'état de vorticité maximum énergétiquement autorisé, ce qui est observé en capacité calorifique. Le paramètre qui contrôle ces sauts est le rapport entre le rayon de l'anneau et la longueur de cohérence de phase supraconductrice ξ, il est donc important de travailler loin de Tc sur des anneaux relativement grand pour avoir un rapport R/ξ très supérieur à 1. Pour basculer dans un état de vorticité différente le système doit passer par dessus une barrière d'énergie qui est toujours grande devant $k_B T$, ce qui exclut tout processus thermiquement activé et explique l'existence d'états métastables. En revanche, lorsque le courant d'écrantage du champ magnétique qui circule dans la boucle, s'approche du courant critique du supraconducteur, pour $I = Ic$ la barrière d'énergie s'annule et le système peut basculer dans un état d'énergie plus basse. Ce passage peut être compris comme un processus dynamique au cours duquel l'anneau supraconducteur transite vers l'état normal, le champ magnétique pénètre alors dans l'anneau, puis un nouveau courant d'écrantage se met en place après retour dans l'état supraconducteur correspondant une vorticité différente dans l'anneau. Ces processus sont beaucoup plus rapides que les échelles de temps des mesures thermiques, ils ne sont donc pas détectables par calorimétrie. Tout ceci explique pourquoi la capacité calorifique de ces systèmes mésoscopiques ne suit pas la loi à l'équilibre mais suit les paraboles décrites à la figure 3.2 et par conséquent celle-ci admet des sauts plus grands grâce à cette métastabilité.

Enfin il est intéressant de remarquer qu'il existe systématiquement un champ magnétique pour lequel les sauts de C disparaissent. Cela correspond, en ordre de grandeur, au nombre maximal de vortex pouvant renter dans une boucle donnée. En effet, la phase du paramètre d'ordre le long des anneaux est d'autant plus tournée que le nombre de vortex inclus est grand, lorsque la phase doit tourner de plus de 2 π sur une longueur inférieure à la longueur de cohérence ξ l'entrée de nouveaux vortex n'est plus favorable énergétiquement et le flux magnétique se met très certainement à pénétrer dans la largeur des bras des anneaux. Le saut important de C_p à fort champ correspond au champ magnétique critique de l'aluminium en couche mince, au dessus de cette valeur les anneaux reviennent dans l'état normal. Ceci explique l'absence de saut de C_p à champ fort.

3.3.2 Décalage en fréquence des variations de capacité calorifique

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de regarder la variation de ces fréquences d'oscillation en fonction du sens de variation du champ magnétique (champ croissant ou champ décroissant). Nous avons en effet observé que le champ magnétique correspondant à un ϕ_0 dans la boucle variait avec le champ appliqué. Pour étudier cette dérive l'outil que constitue la transformée de Fourier n'est pas le plus adapté car nous n'obtenons pas de résolution en fréquence. Donc nous avons choisi de faire l'exploitation des données en

terme de traitement du signal en collaboration avec Jérôme Mars, professeur au GipsaLab (INPG) dans le cadre du stage de fin d'étude (2004) et stage de Master 2R (2005) de Simona Popa en partenariat avec l'Université Polytechnique de Bucarest.

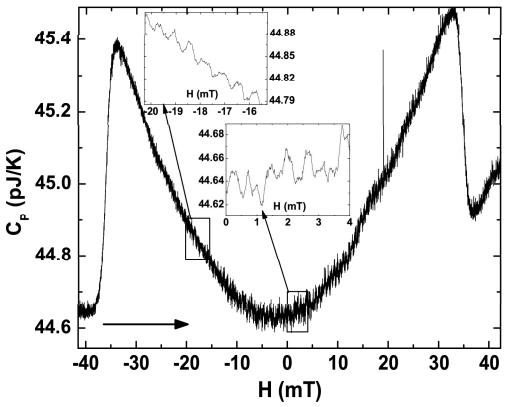

FIG. 3.7 – *Capacité calorifique des boucles carrées. La flèche indique le sens de balayage du champ magnétique. Les inserts présentent des fenêtres lissées faisant apparaître les oscillations de période ϕ_0.*

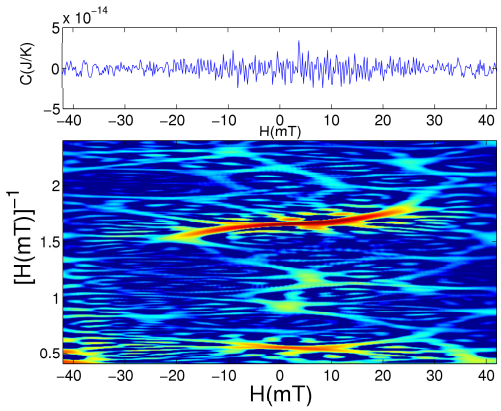

FIG. 3.8 – *Transformée de Wigner-Ville lissée $S_{C_P}(H,\nu)$ des données de la figure 3.7. Le code couleur va du bleu pour les amplitudes minimales (bruit) au rouge pour les valeurs les plus élevées. Ainsi pour un champ H lu en abscisse, l'ordonnée du lieu le plus rouge indique la fréquence locale des oscillations de $C(H)$.*

Dans le cadre de cette collaboration, il a pu être montré que le traitement de nos données en transformée temps-fréquence permet une meilleure vision de l'évolution des périodicités en champ des variations de capacité calorifique [38]. Cette collaboration est très importante car elle nous permettra dans le futur de pouvoir traiter nos données (surtout dans le cadre des mesures sur des anneaux métalliques) avec plus de précision que par des traitements classiques de transformée de Fourier. C'est pour caractériser cette évolution que nous avons utilisé la transformée de Wigner-Ville, qui est une transformée de Fourier glissante permettant de caractériser les signaux non-stationnaires :

$$S_{C_P}(H,\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left|h(\frac{\tau}{2})\right|^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g(s-H)C_P(s+\frac{\tau}{2})C_P^*(s-\frac{\tau}{2})ds\right] e^{-2i\pi\nu\tau}d\tau \quad (3.24)$$

Les fonctions h et g représentent des fenêtres en fréquence (H^{-1}) et en "temps" (H). La transformée de Wigner-Ville lissée consiste en quelque sorte à calculer la transformée de Fourier à l'intérieur de ces fenêtres. La transformée de Wigner-Ville du signal de la Fig. 3.7 est présentée en Fig. 3.8. On y lit que la fréquence locale des oscillations de $C(H)$ varie de 1.54 mT^{-1} pour $H = -25$mT à 1.80 mT^{-1} pour $H = 25$ mT, soit une variation d'environ 15%. Ceci ne signifie pas que le quantum de flux ϕ_0 n'est pas un vrai quantum, mais plutôt que le contour à travers lequel le fluxoide est quantifié évolue avec le champ appliqué. Quand les vortex sont expulsés des boucles ($|H|$ décroissant) les sauts de capacité calorifique se rapprochent les uns des autres ; quand il n'y a plus de vortex et que l'on recommence à en faire pénétrer ($|H|$ croissant), on observe la même chose : la

période des transitions de phase diminue. D'autres données, non présentées ici par souci de place, balayant le champ de +40 mT à -40 mT, confirment ces observations.

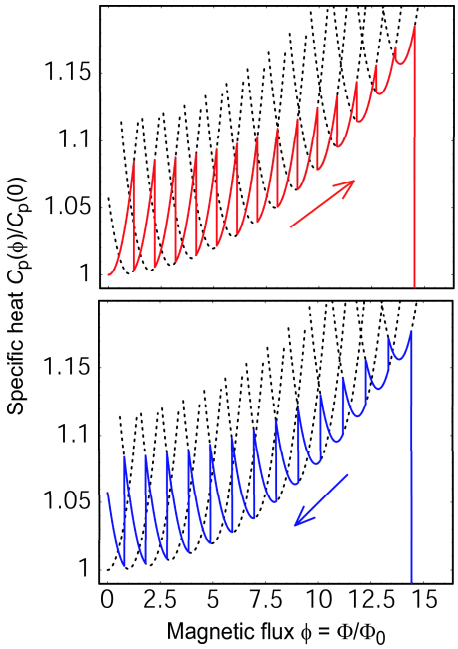

FIG. 3.9 – *Capacité calorifique d'un anneau calculée à partir des équations de Ginzburg-Landau pour $T/T_c = 0.95$. Les lignes pointillées correspondent aux états n de vortex géants. Les courbes en trait plein indiquent l'état effectivement occupé.*

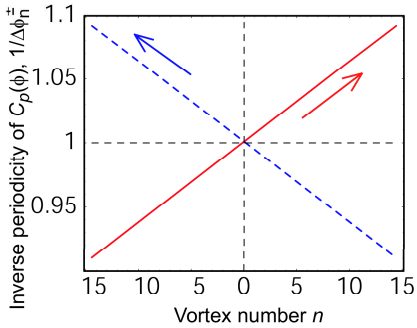

FIG. 3.10 – *Fréquence $C(\phi)$ en fonction du nombre de vortex présents. La fréquence en champ croissant (trait plein) augmente avec n : la tendance et l'ordre de grandeur de la variation ($\approx 10\%$) sont en bon accord avec l'expérience (voir Fig. 3.8).*

En collaboration avec Sergey Skipetrov, nous avons interprété ce comportement en utilisant la théorie de Ginzburg-Landau de la supraconductivité [38]. En négligeant l'épaisseur des boucles ($d = 53$nm) et la largeur de bras ($w = 230$ nm) par rapport à $\xi(T)$ il est possible de déterminer *analytiquement* les niveaux d'énergie correspondant aux états n, et de calculer leur plage de stabilité par une méthode de perturbations.

Ce modèle permet de calculer les champs pour lesquels le système va expulser ou accueillir un vortex, et donc les intervalles de champ entre deux transitions, selon que le champ est croissant ou décroissant (voir Fig. 3.9 et 3.10). Ces tracés sont en excellent accord avec les données expérimentales de la figure 3.8 : le sens de variation ainsi que l'ordre de grandeur de la variation de fréquence locale sont identiques.

3.4 Transition de phase et état métastable- II Disques Mésoscopiques

Nous avons choisi, au cours de la thèse de Florian Ong, de mesurer des objets dont la topologie est différente [40]. En choisissant des disques nous pouvons étudier des objets simplement connexes ; ceux-ci présentent deux avantages : la physique des vortex y est assez différente comme nous le verrons mais surtout la masse de supraconducteur y est plus importante et par conséquent les signatures en capacité calorifique y sont plus prononcées.

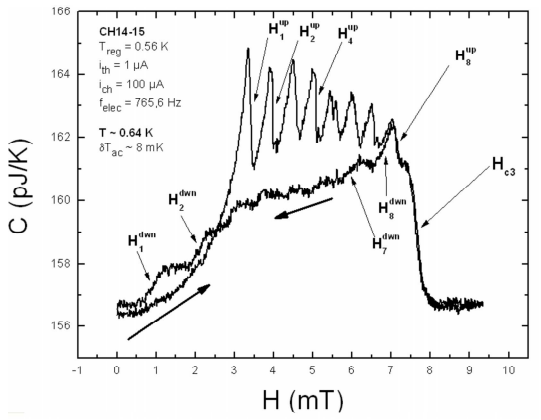

FIG. 3.11 – *$C(H)$ des disques de 2 microns de diamètre à $T = 0.64K$. Les flèches indiquent le sens de balayage du champ. H_n^{up} et H_n^{dwn} représentent les champs de nucléation de l'état de vortex géant n, en champ respectivement croissant (champ de pénétration) et décroissant (champ d'expulsion).*

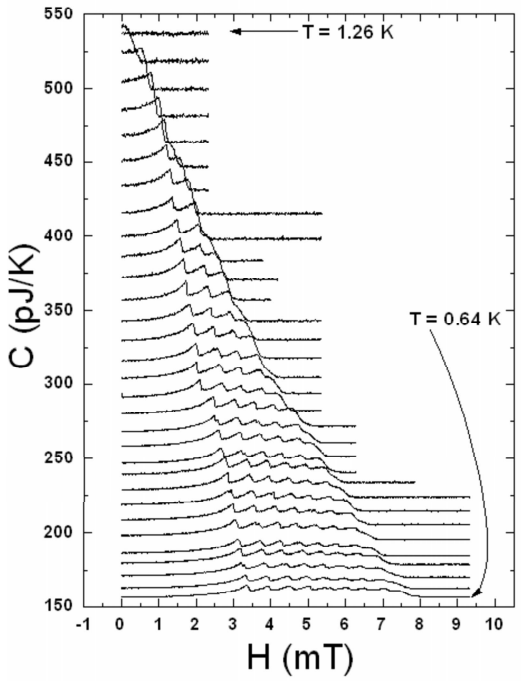

FIG. 3.12 – *Faisceau de tracés de $C(H)$ des disques de 2 microns, en champ croissant, pour des températures allant de 0.64 K à $T_c = 1.26$ K, tous les 0.2 K.*

Nous avons montré qu'en effet même si la géométrie du disque est simplement connexe (les contours de flux sont moins bien définis, seul le périmètre du disque a un sens physique) on retrouve comme il est montré à la figure 3.11 des transitions de phase en cascade à chaque pénétration d'un vortex géant, ici la transition correspond au passage entre deux vorticités différentes (n à $n+1$) entre deux états de vortex géant (GVS : Giant Vortex State) [40].

Sur ce système, une grande résolution a pu être obtenue, ce qui explique la grandeur des sauts de C_p aux transitions. Comme il est prévu par les calculs théoriques portant sur l'énergie libre, une grande différence est obtenue entre champ croissant et champ décroissant comme on le voit sur la Fig. 3.11. La Fig. 3.12 illustre les variations de C_p en champ croissant à différente température.

En champ croissant, une première transition apparaît au cours de la pénétration du premier vortex. Ensuite la cascade de transition a lieu pour des valeurs de champ correspondant à des champs assez faibles ($\Delta\phi = 0.33\phi_0$) et donc à des flux bien inférieurs à un quantum de flux dans le disque complet. L'équipe de F. Peeters et M. Milosevic cherche à calculer ces variations de capacité calorifique. Jusqu'à maintenant ils ont des difficultés à décrire ces faibles valeurs de flux pour les transitions. Ces valeurs ont peut être leur origine dans la présence de défauts qui au lieu de favoriser la présence de vortex géant (GVS) autorise l'entrée de petits vortex dans toute la structure. On dit que le champ magnétique pénètre alors par état multi-vortex (MVS, multi-votex state), état thermodynamique qui normalement n'est pas favorisé pour ces épaisseurs et ces dimensions.

3.5 Signature thermique de l'effet Little-Parks- I Anneaux supraconducteurs

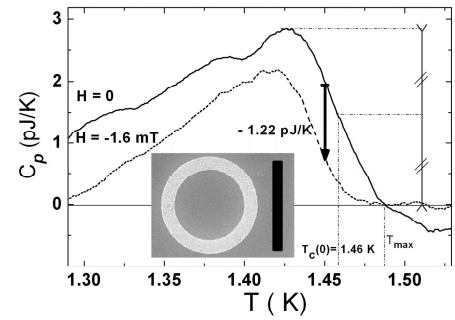

FIG. 3.13 – *Transition supraconductrice en champ nul et à un champ correspondant à $\phi = -\phi_0/2$. En insert, un cliché MEB d'un anneau ; la barre noire correspond à 1 micron.*

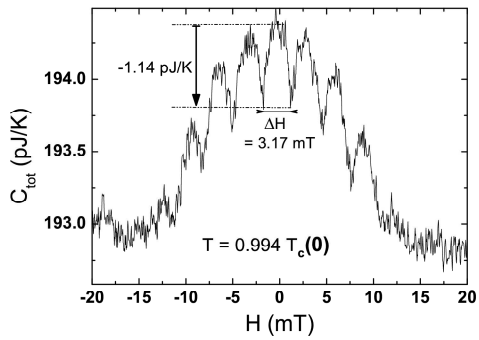

FIG. 3.14 – *Oscillations de la capacité calorifique d'anneaux supraconducteurs dues à l'effet Little-Parks.*

Les variations de capacité calorifique présentées jusqu'à maintenant ont toutes été observées loin de T_c. En effet, quand on calcule la capacité calorifique par la deuxième dérivée par rapport à T de l'énergie libre, ce n'est que loin de T_c que l'on obtient des termes non négligeables. Près de T_c, on ne peut pas observer de transition de phase due à l'entrée de vortex géants.

Cependant, nous avons aussi porté notre intérêt sur ce qui pouvait se passer près de T_c. La question majeure était de savoir si la géométrie réduite des échantillons et la quantification du flux pouvait avoir des conséquences sur le saut de capacité calorifique à la transition de phase du second ordre [39]. Les mesures de saut de C_p à la transition sont données à la Fig. 3.14 la variation sous champ d'un point dans la transition est donnée à la Fig. 3.13. L'interprétation de ces courbes n'est pas triviale, et la figure 3.13 permet de le visualiser : en champ nul la transition est centrée en $T_c(0) = 1.46$ K et a une largeur finie d'environ 50 mK. Avec un flux appliqué $\phi = -\phi_0/2$ deux effets sont visibles : la T_c diminue (manifestation classique de l'effet Little-Parks [65]) mais aussi la hauteur du saut de capacité calorifique à la transition diminue. Ces deux effets conjugués permettent d'interpréter l'allure de la Fig. 3.14 ainsi que l'amplitude des oscillations observées (comparez la taille des flèches des Figs. 3.14 et 3.13).

Sur la Fig. 3.15, la capacité calorifique sous champ a été mesurée à différentes températures. On voit bien que ces oscillations disparaissent dès que l'on s'éloigne de T_c ; de même à plus haute température. Enfin, sur la Fig. 3.16 on a pour la première fois illustré la signature en capacité calorifique de l'effet Little-Parks. Le saut de C_p à la transition est aussi modulé comme T_c en fonction du champ magnétique. Ces variations sont qualitativement en accord avec ce que l'on peut calculer avec la théorie de Ginzburg-Landau en fonction du flux appliqué :

$$\Delta C_p(\Phi) = -T\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2} = \Delta C_p(0)(1-\gamma)^{3/2}\sqrt{1+\gamma}. \tag{3.25}$$

où γ est donné par $\gamma = [2\xi(0)/D]^2\{(n-\Phi/\Phi_0)^2+[n^2/3+(\Phi/\Phi_0)^2]\,(w/D)^2\}$ où w et D sont des paramètres géométriques des anneaux (largeur et diamètre). Cette expérience consti-

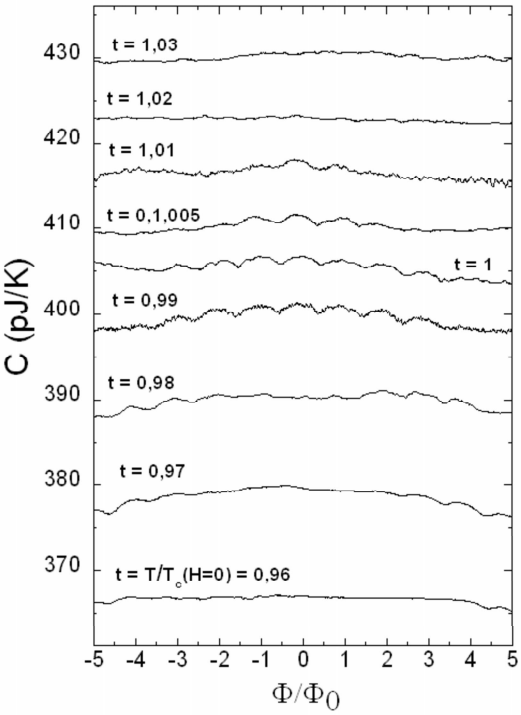

FIG. 3.15 – *C_p en fonction du champ magnétique à différente température autour de T_c.*

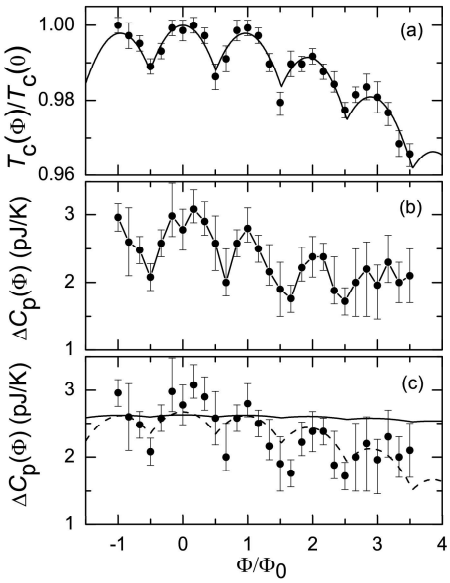

FIG. 3.16 – *a)Oscillations type Little-Parks de la température de transition (extraite de la mesure de $C_p(T)$. b) Oscillation du saut de C à la transition, c) même chose qu'en b) avec les différents fits (voir texte.*

tue la première observation de l'effet Little-Parks dans un supraconducteur mésoscopique en couche mince non-connecté *sans perturber le système par des contacts électriques et un courant de polarisation.* Enfin, une conclusion plus générale peut en être tirée : le saut de capacité calorifique d'une transition de phase du second ordre n'est pas une valeur constante pour un matériau mais dépend fortement de la géométrie et, comme nous le verrons dans la suite, de la topologie des échantillons surtout lorsqu'ils sont structurés à l'échelle du nanomètre. Ce saut peut être modulé par un paramètre extérieur ici le champ magnétique.

3.6 Signature thermique de l'effets Little-Parks- II Disques supraconducteurs

Des expériences identiques ont été réalisées sur des disques mésoscopiques pour lesquels les signaux en capacité calorifique étaient beaucoup plus nets. Par conséquent les variations de saut de C_p à la transition sont beaucoup plus marqués.

Ces résultats sont encore à l'étude pour avoir une description complète théorique de ce qui a été observé ; une remarque quand même : si les oscillations de $\Delta C_p(\Phi)$ sur les anneaux n'étaient pas très marquées, celles sur les disques sont très prononcés et pourront donc faire l'objet d'une modélisation théorique signifiante. Sur la Fig. 3.17 la dépendance de T_c et de $\Delta C_p(\Phi)$ en fonction du champ magnétique extérieur a été rapportée. Pour mieux voir les variations de T_c typiques de l'effet Little-Parks le fond a été soustrait à la Fig. 3.18.

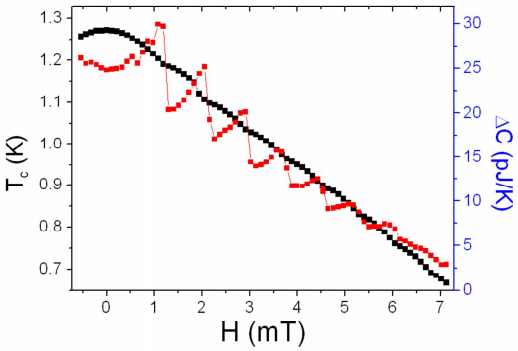

FIG. 3.17 – *Diagramme de phase $T_c(H)$ (courbe décroissante en cycloide) et évolution de la hauteur $\Delta C(H)$ du saut de capacité calorifique à la transition $N \rightarrow S$ (courbe avec les sauts) pour les disques de 2 µm de diamètre.*

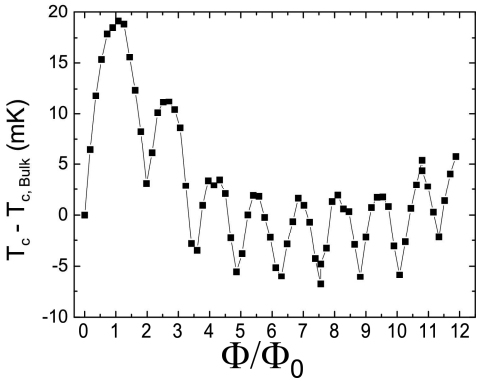

FIG. 3.18 – *Oscillations de la température critique autour d'un fond linéaire.*

Nous avons alors cherché à mettre en évidence des transitions de phase en température [40]. Grâce aux diagrammes de phase établis à partir des mesures de champ critique et de température critique, extraits des mesures de $C_p(T, H)$, nous avons pu démontrer l'existence de transition de phase en température lorsque le système change de vorticité (voir la figure 3.19). Ceci n'a pu être réalisé qu'en mode ZFC (Zero Field Cooled), pour lequel les lignes de phase étaient suffisamment raides en température. En mode FC aucune transition ne peut être mise en évidence (voir la figure 3.19).

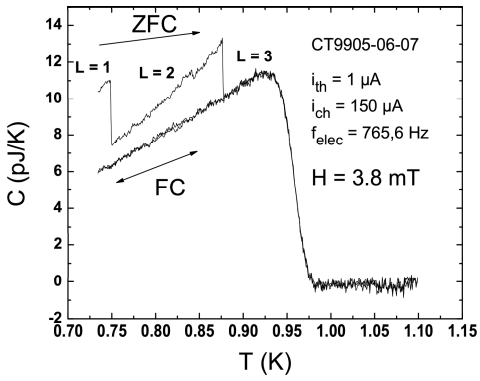

FIG. 3.19 – *Mesure de capacité calorifique en température sous champ. Dans le cas ZFC, l'échantillon est refroidi sous champ nul. Pour FC, l'échantillon est refroidi sous champ magnétique.*

Chapitre 4

Nanomagnétisme : mesures thermiques

4.1 Introduction

Des processus de renversement d'aimantation spécifiques sont observés dans les objets magnétiques de tailles sub-microniques. La raison en est que les dimensions des objets sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des parois de domaine intervenant dans les processus de retournement d'aimantation. Nous souhaitons dans cette activité étudier ces phénomènes à partir de mesures conjointes d'aimantation, de dégagement de chaleur et de capacité calorifique sur des nanosystèmes magnétiques (par exemple des systèmes exchange bias).

Des phénomènes de dégagement de chaleur et de variation d'entropie accompagnent les processus de renversement d'aimantation. Les mesures thermiques fines de ces phénomènes constituent un outil de premier ordre pour la compréhension des comportements à température finie comme l'étude des processus irréversibles et des transitions de phase en particulier. L'orientation thermique de nos études rend ce projet très innovant dans le thème de l'analyse des systèmes magnétiques nanoscopiques. En effet nous proposons une mesure originale des processus réversibles, pour lesquels il est possible d'estimer les dégagements de chaleur suite à une oscillation forcée du champ magnétique, les processus irréversibles quand à eux n'auraient pas de signature directe.

Nous souhaitons donc dans cette étude tout d'abord valider notre approche sur des microcristaux comme le $GdAl_2$, qui a une transition ferromagnétique à 180K puis sur un système modèle tel que le Co/CoO, un système exchange-bias bien maîtrisé que l'on peut tester thermiquement au cours d'un cycle d'hystérésis. Je ne parlerai pas des mesures d'aimantation réalisée sur des nano-objets de Co/CoO/Au (voir références [66, 67]) bien que des effets intéressants d'augmentation de champ de décalage à basse température y ont été observés au cours du Diplom-Arbeit de Sarah Suck coencadré avec Dominique Givord.

Par la suite ces études seront étendues à des systèmes de type agrégats ou à des films nanostructurés. En effet, à la suite d'un développement expérimental récent (2000-2002), une source d'agrégats est maintenant opérationnelle à Grenoble, donnant des flux contrôlés d'agrégats de cobalt ou de $Cu_{40}Ni_{60}$ de diamètre 2 à 6 nm ($\Delta D = 0.5$ nm) dans l'équipe de Ariel Brenac et Robert Morel à l'INAC (CEA-Grenoble).

Le travail présenté dans cette partie est le fruit d'une collaboration importante avec Dominique Givord. Les mesures de nano-objets Co/CoO ont été faites par Sarah Suck au cours de son Diplom Arbeit (2007-2008). Les mesures de capacité calorifique sur les

couches magnétiques sont, aujourd'hui, réalisées par Aitor F. Lopeandia en séjour post-doctoral dans notre équipe pour trois ans (jusqu'en 2010).

4.2 Capteur, thermométrie et caractérisation

Cette étude consiste à mesurer la capacité calorifique et/ou les dégagements de chaleur éventuels au cours de variation d'aimantation en fonction de la température ou du champ magnétique. Le capteur nécessaire est très spécifique puisque son cahier des charges est relativement différent de celui des capteurs qui ont été développés au sein de l'équipe, car dédiés aux basses et très basses températures. Nous avons donc développé un nouveau capteur dont la plage de température s'étale entre 20 et 300K, et qui doit avoir de très grande constante de temps si l'on veut pouvoir mesurer des dégagements de chaleur avec une grande sensibilité. Ces développements ont été faits en partenariat direct avec le pôle *Capteur Thermométrique et Calorimétrie.*

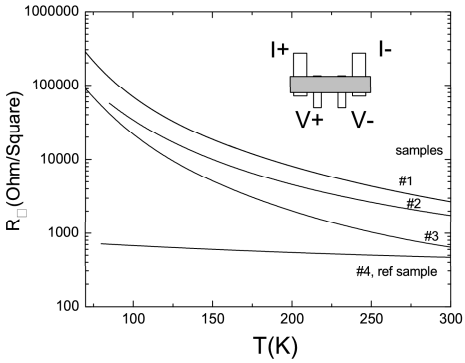

FIG. 4.1 – *Résistance en température de plusieurs thermomètres en NbN très dopé, l'échantillon #4 est une référence (peu de variation).*

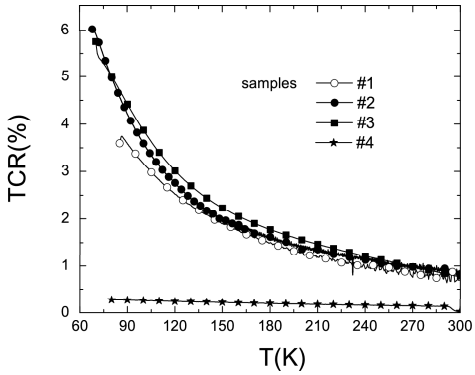

FIG. 4.2 – *Variation en température des TCR de ces thermomètres, les trois premiers exemples montrent la performance de ces thermomètres pour des mesures entre 50 et 300K.*

4.2.1 Thermométrie NbN et DLC

Le nitrure de niobium

Une première étape a consisté à adapter la thermométrie pour obtenir un thermomètre ayant une sensibilité suffisante à haute température (c'est-à-dire un coefficient de température supérieur à celui du platine couramment utilisé). Nous avons obtenu à partir de films minces de NbN des coefficients de température TCR (ou α) élevés de 2×10^{-2} à température ambiante (à comparer au platine 3×10^{-3}) et de 6×10^{-2} à 100 K (voir les résultats sur Fig. 4.1 et Fig. 4.2) [26].

Le Diamond Like Carbon

Dans le cadre d'un projet ANR (Projet Sensocarb) nous sommes à la recherche de matériaux ayant des coefficients en température grands à l'ambiante. Les matériaux à transition métal-isolant sont les meilleurs candidats c'est pourquoi nous nous sommes

tournés vers le Diamond Like Carbon (dit le DLC) qui possède ce type de transition. Ce matériau déposé par Pulsed Laser Deposition (PLD nanoseconde ou femtoseconde) a le grand avantage de pouvoir être inclu facilement dans un procédé de fabrication d'un micro-capteur. Sa spécificité vient de la grande proportion d'atome de carbone hybridé sp3, comme dans le diamant ; le DLC pourrait donc être qualifié de diamant amorphe. Nous avons pu mettre en évidence des caractéristiques très compétitives par rapport au NbN, puisque les coefficients en température du DLC pur à l'ambiante avoisinent les 4% ; ce chiffre est à comparer à celui du NbN (1%) ou à celui du platine (0.3%) [68]. Le défaut majeur vient des très grandes résistances de ce type de film mince qui rendent leur application réelle délicate. Dans le cadre de ce projet, nous développons aussi des mesures de conductance thermique pour la mesure de couche mince de DLC. En effet, nous attendons de ces matériaux carbonés des propriétés thermiques très intéressantes, se rapprochant des propriétés thermiques du diamant. Une mesure de type 3ω/Völklein sur membrane suspendue est en cours de mise au point dans notre équipe pour la mesure de la conductivité thermique du DLC.

4.2.2 Le capteur membrane parylène

La fabrication du capteur est entièrement réalisée à l'Institut NÉEL. Lors de la mise au point de la fabrication de ce capteur nous avons rencontré de très nombreuses difficultés. En effet, sa fabrication met en jeu un nouveau type de polymère (le parylène) dont les conditions de dépôt ont mis une année pour être correctement maîtrisée par E. André, assistant ingénieur. La nouveauté de ce matériau nous a obligé à réaliser de très nombreux tests de résistance mécanique, thermique (recuit), et chimique. Un avantage majeur par rapport aux autres matériaux disponibles est la très faible épaisseur (quelques centaines de nm) et la faible capacité calorifique des films de polymère que l'on peut obtenir, ce qui signifie que les addenda de ces nouveaux capteurs seront beaucoup plus faibles.

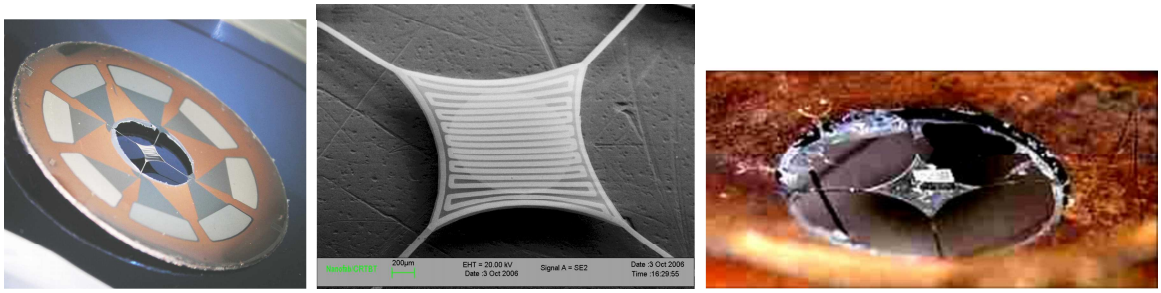

FIG. 4.3 – *Photographies de membrane : en premier une cellule complète avec les contacts, en deuxième une cellule avec un dépôt de Co/CoO et une dernière image avec un micro-cristal collé sur une membrane.*

La nécessité d'avoir un capteur adiabatique même à très basse fréquence nous a obligé à structurer la membrane. Le capteur se compose donc d'une membrane suspendue de quelques microns d'épaisseur en polymère sur laquelle sont photolithographiés un thermomètre et un chauffage en couches superposées. Entre les deux conducteurs est intercalée une couche mince de polymère (200nm à 500nm) pour l'isolation électrique. Les échantillons magnétiques sont directement déposées sur ces membranes comme on peut le voir à la Fig. 4.3. Ces capteurs extrêmement fins représentent une réelle avancée technologique dans le domaine de la détection thermique de très haute sensibilité [69] pour les températures entre 100 et 300K.

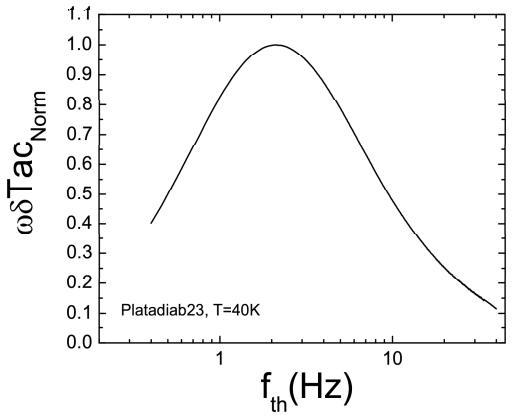

FIG. 4.4 – *Plateau adiabatique d'un capteur en parylène à 100K, la fréquence de travail se situe autour de 2Hz.*

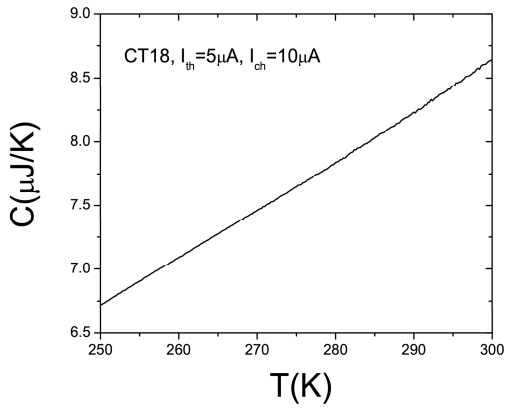

FIG. 4.5 – *Capacité calorifique en fonction de la température du capteur total à haute température.*

Nous avons réalisé dans l'année 2005/2006 les premières caractérisations de ces capteurs entre 50 et 300K, avec comme exemple un plateau adiabatique donné à la Fig. 4.4. La plage de fréquence thermique est exactement celle qui avait été calculée, c'est à dire entre 0.5 et 10Hz. La capacité calorifique du parylène que l'on trouve est elle aussi dans la norme de ce qui est attendu (quelques μJoule/Kelvin à 100K) comme on le voit à la Fig. 4.5.

4.3 Mesure sur des micro-cristaux

Nous avons mesuré, pour valider le bon fonctionnement du capteur, la signature en capacité calorifique de la transition paramagnétique ferromagnétique d'un micro-cristal de $GdAl_2$. La température de Curie se situe autour de 180K. Dans la figure 4.6 un saut de C_p est clairement observé. L'amplitude de 15 μJ/K correspond parfaitement au saut de capacité calorifique attendu pour un cristal de 400 μg.

Les premières mesures sur de films d'agrégat puis sur des films minces de CuNi n'ont pas été concluante. Pour l'instant ceci est attribué au fait que la transition ferromagnétique d'un film mince de $Cu_{45}Ni_{55}$ est trop étalée en température (ceci a été par ailleurs confirmé par les mesures d'aimantation sur les films minces) pour pouvoir être observée en capacité calorifique [70].

La réelle valeur ajoutée que l'on attend d'une mesure de capacité calorifique sur des agrégats est la suivante : sur ces très petits systèmes la contribution à l'aimantation en température due au superparamagnétisme est très importante et masque fortement l'apparition d'une transition de phase. L'avantage de la mesure de capacité calorifique et que par définition elle sera peut sensible à la présence de superparamagnétisme et par conséquent la présence d'un saut à la transition devrait être plus facile à détecter. La température de Curie de ces agrégats magnétiques pourrait donc être détectée par mesure de capacité calorifique plus facilement que par d'autres techniques.

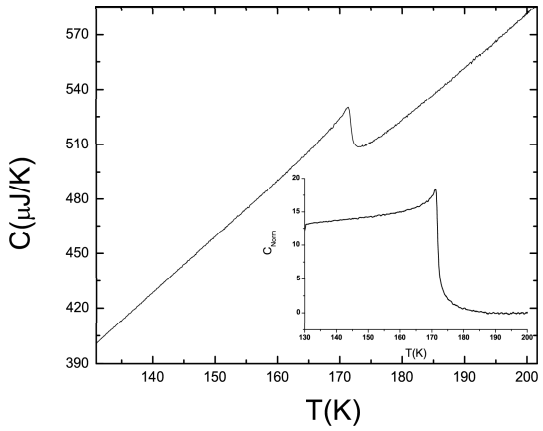

FIG. 4.6 – *Mesure de capacité calorifique d'un micro-cristal de $GdAl_2$. La température de Curie est bien de l'ordre de 170K avec un saut de C_p de 15μJ/K.*

4.4 Mesure de dégagement de chaleur

Ceci fait, au jour d'aujourd'hui, partie des perspectives. Nous souhaitons moduler le champ magnétique à la fréquence d'adiabaticité des capteurs (c'est à dire autour de quelques Hertz) en mesurant la température des capteurs. Ces modulations sous champ correspondent à des cycles mineurs à l'intérieur d'un cycle d'hystérésis complet. Si des dégagements de chaleur réversibles apparaissent au court de ces cycles mineurs, une oscillation de température apparaîtra à la même fréquence que la modulation du champ magnétique et pourra donc être détectée par ce système adiabatique.

Les premiers essais que nous avons réalisés sont encourageants mais aucune mesure n'est à l'heure actuelle présentable.

Chapitre 5

Perspectives et projets scientifiques

5.1 Signature thermique de courants permanents

Par des mesures de capacité calorifique de très haute résolution sur des anneaux mésoscopiques submicroniques dans lesquels la dynamique des électrons est diffusive (métaux) ou balistique (gaz bidimensionnels d'électrons), nous souhaitons apporter des informations nouvelles sur les phénomènes de cohérence de phase quantique à très basse température. En effet, alors que l'immense majorité des expériences sur la cohérence quantique sont des mesures de conductance, c'est-à-dire de réponse linéaire à une excitation de tension, les mesures sur des anneaux non connectés laissent les électrons à l'équilibre. Dans une telle situation, des courants permanents se développent, associés à la dépendance en flux magnétique de l'énergie des électrons dont la fonction d'onde explore toute la circonférence des anneaux. La mesure de la réponse de tels systèmes à un champ électrique ou magnétique a été mesurée, mais de nombreuses questions restent ouvertes. Nous pensons que des mesures thermiques apporteront des éléments nouveaux qui permettront d'éclaircir le débat.

On n'observe ordinairement pas d'effet d'interférence électronique dans les propriétés des métaux parce que la durée de vie des excitations du bain électronique est extrêmement courte. Mais à basse température, le processus qui limite cette durée de vie, les interactions avec les phonons, devient peu fréquent. La phase de l'électron est alors préservée sur une distance assez grande pour que des interférences se développent. Dans des expériences de transport, la résistance électrique est alors modifiée, soit légèrement (c'est la localisation faible), soit fortement, ce qui est le cas en présence d'un désordre statique important (localisation de Mott ou d'Anderson). L'équivalent électronique de l'expérience des fentes d'Young en optique est l'effet Aharonov-Bohm qui consiste en des oscillations périodiques de la résistance électrique d'un anneau en fonction du flux magnétique appliqué [71]. Egalement dans des anneaux, des expériences de magnétométrie [61] ont mis en évidence la modification de propriétés thermodynamiques lorsque la longueur de cohérence de phase excède la circonférence de l'anneau : en résulte des courants permanents lorsque le flux magnétique à travers la boucle est non nul [72]. Depuis l'expérience pionnière de Laurent Lévy et Hélène Bouchiat en 1990 sur des systèmes diffusifs [61], seuls quelques nouveaux résultats ont été obtenus [73, 74, 75], en particulier sur des systèmes balistiques [76] du fait essentiellement de la difficulté à mesurer les très petits signaux attendus. Des interrogations majeures (bien exposées dans la référence [75], signe du courant, amplitude etc...) persistent sur les résultats obtenus entre une grande assemblée d'anneaux métalliques, un anneau isolé de GaAs/AlGaAs, et les différentes théories. En effet, de nombreuses contradictions existent entre le modèle généralement admis de courants permanents à

l'équilibre décrit par la théorie d'Ambegaokar et Eckern et les résultats expérimentaux [77]. Selon cette théorie, qui prend en compte les interactions entre électrons, un courant paramagnétique devrait apparaître lorsque la longueur de cohérence de phase est de l'ordre du périmètre des boucles. Mais expérimentalement, ce sont des courants diamagnétiques qui sont observés. Plus récemment, une théorie basée sur l'existence de courants hors équilibre (par Kravtsov et Altshuler, voir référence [78]) prédit l'existence de courants diamagnétiques, très sensibles à la présence d'interaction spin-orbite. Ces prédictions ne sont toutefois pas non plus en accord complet avec les résultats obtenus par Deblock *et coll.* [75].

Nous proposons donc la réalisation d'une série d'expériences inédites qui consistent en une approche thermique des phénomènes de cohérence de phase apparaissant lorsque la matière est structurée à l'échelle du nanomètre. Cette approche est résolument nouvelle dans le domaine de la physique mésoscopique et permettra d'obtenir des données nouvelles et complémentaires par rapport à des expériences plus traditionnelles d'aimantation ou de susceptibilité déjà réalisées. La relation entre le courant permanent et la capacité calorifique est donnée par la relation thermodynamique :

$$\frac{\partial C}{\partial \phi} = T\frac{\partial^2 I_{perm}}{\partial T^2} \tag{5.1}$$

où I_{perm} est le courant permanent attendu dans les anneaux métalliques. Nous souhaitons que ces résultats expérimentaux nouveaux en calorimétrie puissent permettre de discriminer entre les différents modèles proposés aujourd'hui.

Les enjeux de ce projet couvrent des domaines relativement vastes. Tout d'abord l'enjeu principal porte sur la compréhension de l'origine physique de l'apparition de courants permanents diamagnétiques à très basse température. Les modèles théoriques proposés ne se basent pas sur les mêmes hypothèses thermodynamiques pour les électrons à basse température et par conséquent une différence substantielle dans les signaux thermiques est attendue. Une meilleure compréhension passe donc par la réalisation d'une expérience de capacité calorifique totalement nouvelle nécessitant une très haute résolution dans la mesure de très petites quantités d'énergie. En effet, les signaux thermiques attendus sont très ténus et leur mesure relève d'un réel défi expérimental. Ces expériences seront réalisées en dilution car des températures entre 20 mK et 1K sont absolument nécessaires au projet, puisque ce n'est qu'à ces basses températures que la longueur de cohérence de phase électronique peut atteindre plusieurs microns. Une instrumentation sera développée spécifiquement pour cette expérience : en particulier des préamplificateurs très bas bruit ainsi que des sources de courant continu très faible amplitude et très faible bruit et dérive thermique seront mis au point et construits à l'Institut Néel. Nous souhaitons obtenir une sensibilité en énergie jusqu'ici jamais atteinte dans des mesures de calorimétrie (de l'ordre du zeptoJoule (10^{-21} J)). Ceci est une nécessité compte tenu des très faibles masses d'échantillon mises en jeu (quelques dizaines de nanogrammes).

L'équipe PHYNANO du Laboratoire de Photonique et de Nanostructure (LPN) de Ulf Gennser et Giancarlo Faini interviendra sur la partie gaz 2D de ce projet en terme de croissance d'hétérostructure GaAs/AlGaAs de haute mobilité et de structuration des membranes. Les objets mésoscopiques seront réalisés sur des hétérostructures qui permettront une gravure sélective pour créer des membranes suspendues avec de gaz 2D. Les structures seront définies par nanolithographie électronique.

Afin d'optimiser les chances de mesurer un signal thermique suffisant, nous souhaitons réaliser la déposition sur le capteur en silicium suspendu d'un métal normal très pur. Ceci passe donc par la déposition sous vide d'argent possédant une pureté suffisante pour

obtenir des longueurs de cohérence de phase de l'ordre du périmètre des boucles, ce qui est maîtrisé par l'équipe Quantronique du CEA-Saclay (Hugues Pothier). Le projet utilisera également les compétences en nanofabrication présentes sur le site du polygone scientifique de Grenoble à travers la plateforme Nanofab où les lithographies électroniques (quelques microns) des anneaux submicroniques sont réalisées.

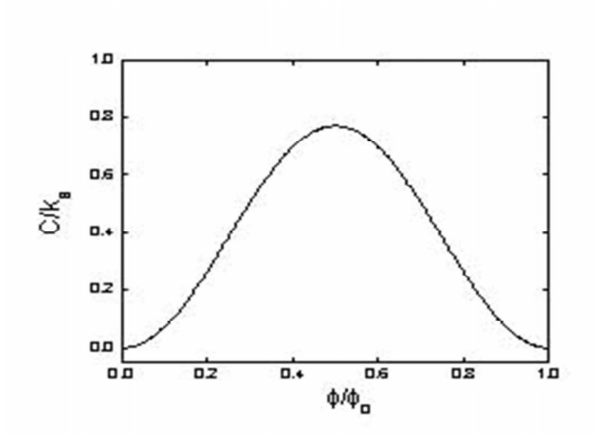

FIG. 5.1 – *Variation de capacité calorifique attendue en fonction du flux dans l'anneau.*

Enfin, à partir du travail théorique qui consiste à calculer les signaux de capacité calorifique attendus dans les différents modèles existants (ces calculs sont réalisés en collaboration avec S. Skipetrov du Laboratoire de Physique et Modélisation des Milieux Condensés (LPM2C) voir la figure 5.1), les opérations de traitement du signal reviendront à l'équipe SIGMAPHY du GIPSA-Lab (Jérôme Mars) qui à l'aide d'outils de traitement et d'analyse de signaux dynamiques permettra une extraction du signal périodique à partir du signal brut de capacité calorifique, la forte contribution des addenda (silicium, thermomètre et chauffage etc...) limitant évidemment la résolution de ce type de mesure.

Les résultats attendus sont nombreux. Nous attendons de ces mesures calorimétriques et de leurs confrontations aux modèles théoriques une meilleure compréhension des phénomènes de cohérence de phase dans les structures mésoscopiques ; une étape importante dans la connaissance du comportement électronique des métaux aux petites échelles de longueur. Ce projet, déjà très mûr, a été soutenu par un projet Cible Région Rhône-Alpes en 2007 (Bourse de thèse de Germain Souche) et par un financement ANR en 2008. A l'Institut NÉEL, ce travail est fait en collaboration avec P. Gandit pour les mesures en dilution.

5.2 Transition du second ordre dans des nanophases : magnétisme et supraconductivité

La compréhension des transitions de phase à la nano-échelle est un des sujets majeurs d'étude de notre équipe. Jusqu'à présent des résultats expérimentaux ont été obtenus sur des très petits systèmes magnétiques, supraconducteurs ou sur des polymères. Réduire suffisamment la taille nous permettra de perturber les signatures en capacité calorifique au cours de transitions de phase du second ordre. Ces signatures ne sont pas connues à l'heure actuelle pour des quantités de matière très petite. Ceci nous oblige donc à travailler sur des systèmes réellement petits et par conséquent rend les expériences délicates.

Nous proposons ici de réaliser des mesures de capacité calorifique sur deux systèmes très différents.

5.2.1 Température de Néel sur des films ultra-minces d'oxyde de cobalt

Nous étudierons le CoO en couche ultra-mince, un système antiferromagnétique dont la température de Néel décroît avec l'épaisseur des films. La mesure n'a jamais été réalisée sur des films de quelques nanomètres d'épaisseur sur des couches uniques [79]. L'objectif est de pouvoir mesurer la décroissance de la température de Néel lorsque la couche est très mince ce qui peut avoir des conséquences importantes pour les nanosystèmes utilisant ce type de couche antiferromagnétique, par exemple les systèmes à décalage d'échange (exchange bias comme par exemple Co/CoO).

Une des expériences les plus intéressantes va consister à mesurer si dans une bicouche Co/CoO, la présence de la couche ferromagnétique (Co) peut avoir une influence sur la position de la température de Néel au travers des interactions d'échange de surface. La couche ferromagnétique peut forcer l'apparition d'ordre dans la couche antiferromagnétique ce qui serait illustré directement par une mesure d'évolution de la température de Néel (entre 280K et 100K attendu pour des couches de 2nm) (voir la référence [79]).

Nos capteurs en parylène ne nous permettent pas à l'heure actuelle de réaliser ces mesures, car les signaux attendus sont vraiment trop faibles. Une collaboration a été engagée avec l'équipe de Javier Rodríguez-Viejo de l'Université Autonome de Barcelone. Cette équipe a développé un instrument unique de mesure de capacité calorifique par Fast Scanning Calorimetry au cours de la thèse de Aitor F. Lopeandia. Grâce à la grande vitesse de balayage de leur système différentiel, ils sont capable de mesurer C_p sur des couches déposées *in-situ* avec une très grande sensibilité. L'objectif est de mesurer la température de Néel sur des couches aussi fine que 1nm. Leur équipe a déjà démontré la capacité de mesure de couches magnétiques très minces par des mesures sur des films de nickel [80].

5.2.2 Transition de phase du second ordre dans des couches supraconductrices 2D

Dans le cadre de ce projet, nous souhaitons aussi mettre en évidence les perturbations sur la signature en capacité calorifique de la transition métal-supraconducteur du second ordre sur des couches ultra-minces. Ces couches ne peuvent pas être déposées à température ambiante car elles ne seraient pas continues. Nous voulons donc déposer à froid des couches de plomb ultra-minces entre 0.1 et 1nm, et observer le saut de C_p à la transition. Il a déjà été montré que sur des couches minces la présence de fluctuations est importante [81, 82]. Mais à plus faible épaisseur, nous attendons des effets encore plus grands dus à la nature 2D de ces couches et nous pourrons peut-être démontrer la disparition d'une signature en capacité calorifique sur ces systèmes de très basse dimensionnalité.

Il a été démontré depuis longtemps qu'en déposant à froid du Pb sur une couche d'accroche de Ge, la continuité est très rapidement obtenue, après le dépôt d'un équivalent de trois couches atomiques. Le grand intérêt de ces dépôts *in-situ* est de pouvoir travailler sur le même capteur au cours des dépôts successifs et de voir ainsi l'évolution du signal de capacité calorifique directement avec l'épaisseur du supraconducteur, puisque la mesure de capacité calorifique est faite avec le même capteur *in-situ*. Nous pourrons aussi illustrer

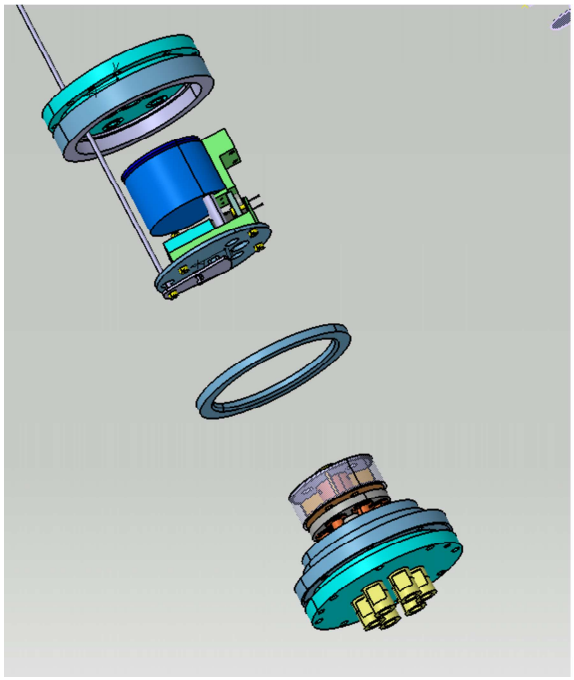

FIG. 5.2 – *Vue éclatée du calorimètre permettant les évaporations à froid de Pb (Ge et Ag), sur des membranes suspendues, entre 1K et 10K sous champ magnétique jusqu'à 1T.*

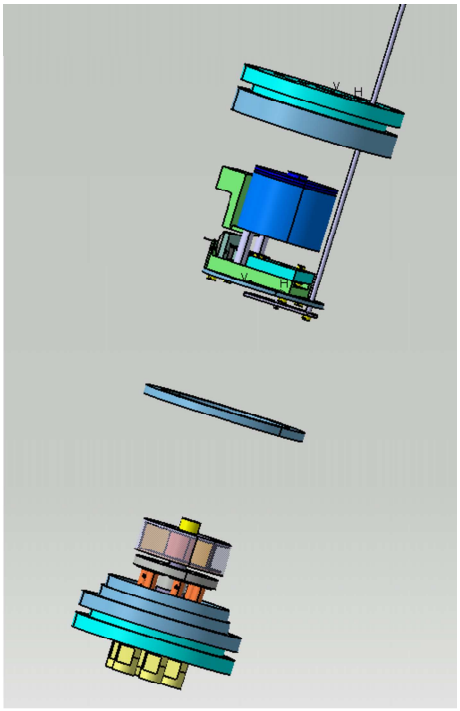

FIG. 5.3 – *Vue de côté du même calorimètre. Les creusets d'évaporation se trouvent dans le bas de la canne et la membrane suspendue se trouve sur la partie haute du calorimètre, proche de la boîte à 1K.*

le passage 2D/3D pour des transitions de phase du second ordre pour de plus grande épaisseur.

Le dépôt du supraconducteur peut aussi se faire sans la couche de germanium. Dans ce cas, des nanoparticules se forment au lieu d'une couche mince continue ; la couche de Pb ne mouille pas. Cela ouvre la perspective de mesures de capacité calorifique sur des agrégats même si leur taille est mal contrôlée. Nous avons déjà tenté ce type d'expérience sur des agrégats d'aluminium mais jusqu'à maintenant sans succès. Ce nouveau dispositif nous le permettra. Ces mesures sont possibles grâce au développement au laboratoire d'un calorimètre spécifique permettant les évaporations ("Quench Condensation") à froid *in-situ*. Ce dispositif a été réalisé par Anne Girardin du pôle de Mécanique et Cryogénie de l'Institut NÉEL et sera opérationnel à l'automne.

5.3 Mesures de conductance thermique et de capacité calorifique d'un nano-objet unique en dessous du Kelvin

Au cours de la thèse de Jean-Savin Heron, nous avons démontré que les mesures de type 3ω ne peuvent pas être utilisées dans le régime hautement balistique du transport de phonon à très basses températures. Pour pouvoir réaliser des expériences de mesures thermiques à des températures inférieures à 1K, il nous faut changer de méthode de mesure

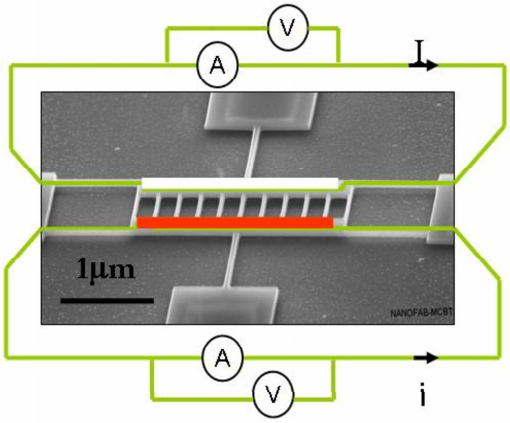

FIG. 5.4 – *Système proposé pour la mesure de nanofils à froid sans utiliser la méthode 3ω.*

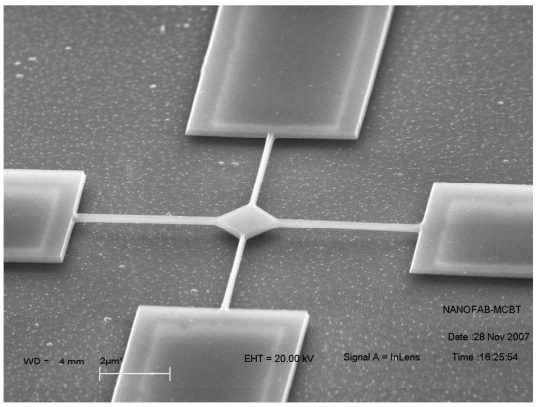

FIG. 5.5 – *Membrane de 200nm d'épaisseur en silicium sur isolant pour des applications en nanocalorimétrie d'objet unique.*

de conductance thermique.

Un nouveau capteur submicronique est en cours de développement. Les photos des premiers essais sont montrées à la figure 5.4 avec un aperçu du montage expérimental. Une mesure par gradient thermique est envisagée en dynamique, ce qui permettrait de conserver une haute sensibilité tout en mesurant des nano-objets structurés entre deux thermomètres, l'un suspendu et l'autre fixé sur le bain thermique. Le thermomètre suspendu sera parcouru par un courant qui échauffera cette partie du dispositif créant un gradient thermique par rapport au bain. La mesure de la température doit permettre d'extraire la conductance thermique. Ce dispositif devrait nous permettre d'accéder au régime quantique de la conduction thermique, ce que nos expériences actuelles ne nous ont pas permis. De plus il nous permettrait la mesure de nanofils rapportés suspendus entre les deux côtés du capteur ; ceci ouvre des perspectives passionnantes par exemple la mesure de nanotube de carbone ou de tout type de nanofil fabriqué par croissance que l'on pourra rapporter sur le dispositif.

Ces nouveaux capteurs nous permettront donc de changer d'échelle dans nos mesures de capacité thermique. Nous envisageons avec ces capteurs, dont la membrane suspendue est présentée à la figure 5.5, de passer à la mesure d'objets uniques de taille submicronique. Cela pourrait nous permettre de comparer les signatures thermiques des courants permanents sur un grand nombre d'objets et sur un objet unique.

5.4 Conclusions

Dans le cadre de ce travail, nous avons engagé une réflexion autour d'une problématique générique : effets thermodynamique et thermique dans les objets de petites tailles. Sous de nombreux aspects nous avons pu démontré expérimentalement l'existence d'une thermodynamique et d'une physique thermique différentes de celle du matériau massif à ces échelles de longueur submicroniques. Aussi bien sur le transport de chaleur (conductance thermique) que sur le stockage de chaleur (capacité calorifique), les tailles réduites perturbent de façon significative les lois habituelles liées à des échantillons tridimensionnels.

Nous souhaitons à l'avenir pousser encore plus loin ces travaux. Les limites de mesures de faibles énergies peuvent encore être repoussées pour aller sonder la matière à plus petite

échelle encore. Nous n'avons pas encore atteint le mieux de ce que l'on pouvait espérer, aussi bien pour des températures de dilution que pour nos systèmes magnétiques.

Bibliographie

[1] N.W. Ashkroft and N.D. Mermin *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, New York, 1976)

[2] H.M. Rosenberg *Low temperature solid state physics* (Clarendon Press, Oxford, 1963)

[3] F. Pobell *Matter and methods at low temperatures* (Springer Verlag. Berlin, 1992)

[4] J.M. Ziman *Electrons and phonons* (Clarendon Press, Oxford, 2001)

[5] E.S.R. Gopal *Specific heats at low temperatures* (Clarendon Press, Oxford, 2001)

[6] A. Tari *Specific heat of matter at low temperatures* (Imperial College Press, London, 2003)

[7] G. Chen *Nanoscale energy transport and conversion* (University Press, Oxford, 2005)

[8] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet *Physique Statistique* (Hermann Editeurs, Paris, 2001)

[9] D.V. Anghel, J.P. Pekola, M.M. Leivo, J.K. Suoknuuti and M. Manninen, Phys. Rev. Lett. **81**, 2958 (1998)

[10] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A.T. Johnson and J.E. Fischer, Science **289**, 1730 (2000)

[11] A. Gusso and L.G.C. Rego, Phys. Rev. B **75**, 045320 (2007)

[12] W. Yi, L. Lu, Z. Dian Lin, Z.P. Pan and S.S. Xie, Phys. Rev. B **59**, R9015 (1999)

[13] L.X. Benedict, S.G. Louie and M.L. Cohen, Solid State Commun. **100**, 177 (1996)

[14] K.S. Yi, D. Kim and K.-S. Parks, Phys. Rev. B **76**, 115410 (2007)

[15] W. Schottky, Phys. Z **23**, 448 (1922)

[16] D.H. Santamore and M.C. Cross, Phys. Rev. Lett. **87** 115502 (2001)

[17] O. Bourgeois, T. Fournier and J. Chaussy, J. Appl. Phys. **101**, 016104 (2007)

[18] E.T. Swartz and R.O. Pohl, Rev. Pod. Phys. **61** 605 (1989)

[19] L.G.C. Rego and G. Kirczenow, Phys. Rev. Lett. **81** 232 (1998)

[20] K. Schwab, E.A. Henriksen, J.M. Worlock, M.L. Roukes, Nature **404**, 974 (2000)

[21] J.B. Pendry, J. Phys. **16**, 2161 (1983)

[22] R. Maynard and E. Akkermans, Phys. Rev. B **32**, 5440 (1985)

[23] B.J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel, C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988)

[24] N. Nishiguchi, Y. Ando, M.N. Wybourne, J. Phys. : Condens. Matter **9**, 5751 (1997).

[25] D.W. Denlinger, E.N. Abarra, K. Allen, P.W. Rooney, M.T. Messer, S.K. Watson, F. Hellman, Rev. Sci. Instrum. **65**, 946 (1994)

[26] O. Bourgeois, E. André, C. Macovei and J. Chaussy, Rev. Sci. Instrum. **77**, 126108 (2006).

[27] F. Giazotto, T.T. Heikkila, A. Luukanen , A.M. Savin , J.P. Pekola Rev. Mod. Phys. **78**, 217 (2006).

[28] M.L. Roukes, M.R. Freeman, R.S. Germain, R.C. Richardson, M.B. Ketchen, Phys. Rev. Lett. **55**, 422 (1985)

[29] M. Hartmann, G. Mahler, O. Hess, Phys. Rev. Lett. **93**, 080402 (2004)

[30] O.M. Corbino, Phys. Z. **11**, 413 (1910), *ibid.* **12**, 292 (1911)

[31] P.E. Sullivan, G. Seidel, Phys. Rev. **173**, 679 (1968)

[32] Y. Kraftmakher, Phys. Rep. **356**, 1 (2002)

[33] C. Gosse, C. Bergaud and P. Löw, see present issue.

[34] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit and J. Chaussy, Rev. Sci. Instrum. **68**, 4191 (1997)

[35] B. Revaz, B.L. Zink, F. Hellman, Thermochimica Acta **432**, 158 (2005)

[36] W. Chung Fon, K.C. Schwab, J.M. Worlock, M.L. Roukes, Nano Lett. **5**, 1968 (2005)

[37] O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, Phys. Rev. Lett. **94**, 057007 (2005)

[38] F.R. Ong, O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, J. Chaussy, S. Popa, J. Mars, and J.-L. Lacoume, Physica C **466**, 37 (2007)

[39] F.R. Ong, O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, and J. Chaussy, Phys. Rev. B **71**, 140503(R) (2006)

[40] F.R. Ong, O. Bourgeois, Europhys. Lett. **79**, 67003 (2007)

[41] M. B. Salamon, S. E. Inderhees, J. P. Rice, B. G. Pazol, D. M. Ginsberg, and N. Goldenfeld, Phys. Rev. B **38**, 885 (1988)

[42] F. Völklein, Thin Solids Films **188**, 27 (1990)

[43] L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim ; A. Majumdar, Journal of Heat Transfer **125**, 881 (2003)

[44] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P.Yang, Nature **451**, 163 (2008)

[45] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard III and J.R. Heath, Nature **451**, 168 (2008)

[46] D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merlin and S.R. Phillpot, J. Appl. Phys. **93** 793 (2003).

[47] N. Mingo, L. Yang, D. Li and A. Majumdar, Nano Lett. **3** 1713 (2003)

[48] D.G. Cahill, Rev. Sci. Instrum. **61**, 802 (1990)

[49] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger *Conduction of heat in solids* (Clarendon Press, Oxford, 1967)

[50] N.O. Birge and S.R. Nagel, Rev. Sci. Instrum. **58**, 1464 (1987)

[51] L. Lu, W. Yi and D.L. Zhang, Rev. Sci. Instrum. **72** 2996 (2001)

[52] A.N. Cleland, D.R. Schmidt and C.S. Yung, Phys. Rev. B **64**, 172301 (2001)

[53] M.L. Roukes, Physica B **263**, 1 (1999)

[54] H.B.G. Casimir, Physica **5**, 495 (1938)

[55] R. Berman, E.L. Foster and J.M. Ziman, Proc. Roy. Soc. A **231**, 130 (1955)

[56] N. Mingo and L. Yang, Phys. Rev. B **68**, 245406 (2003)

[57] I. Ponomareva, D. Srivastava and M. Menon, Nano Lett. **7** 1155 (2007)

[58] Y. Chalopin, J.-N. Gillet, Phys. Rev. B **77** 233309 (2008)

[59] R. Prasher, T. Tong and A. Majumdar, Nano Lett. **8** 99 (2008)

[60] Thèse de Florian Ong *Etude de supraconducteurs mésoscopiques par nanocalorimétrie* (Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007)

[61] L.P. Levy *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2074 (1990)

[62] M. Tinkham *Introduction to superconductivity* (Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1980)

[63] B.J. Baelus, F.M. Peeters and V.A. Schweigert , Phys. Rev. B **61**, 9734 (1999)

[64] F.M. Peeters, V.A. Schweigert, B.J. Baelus and P.S Deo, Physica C **332**, 255 (2000)

[65] W.A Litle and R.D. Parks, Phys. Rev. Lett. **9**, 9 (1962)

[66] S.Y. Suck, S. Laureti, O. Bourgeois and D. Givord, soumis à Phys. Rev. B.

[67] S.Y. Suck, O. Bourgeois, V. Neu, U. Wolff, S. Bard and D. Givord, soumis à Appl. Phys. Lett.

[68] A. Sikora, A. Berkesse, O. Bourgeois, J.-L. Garden, C. Guerret-Piécourt, J.-N. Rouzaud, A.-S. Loir, F. Guarrélie, C. Donnet, accepté dans Solid State Science (avril 2008)

[69] O. Bourgeois, C. Macovei, E. André, J-L. Garden, J. Chaussy, and D. Givord, J. Mag. Magm. Mat. **316**, 94 (2007)

[70] A.F. Lopeandia, E. André, J-L. Garden, C. Macovei, D. Givord, and O. Bourgeois, soumis à Rev. Sci. Instrum. (2008)

[71] D.Yu. Sharvin and Yu.V. Sharvin, JETP Lett. **34**, 273 (1982)

[72] H. Bouchiat (Course 2), G. Monthambaux (Course 11), in *Mesoscopic Quantum Physics* (1995)

[73] R.A Webb *et al.*, Phys. Rev. Lett. **54**, 2696 (1985)

[74] B. Reulet, M. Ramin, H. Bouchiat and D. Mailly, Phys. Rev. Lett. **75**, 124 (1995)

[75] R. Deblock, R. Bel, B. Reulet, H. Bouchiat and D. Mailly, Phys. Rev. Lett. **89**, 206803 (2002)

[76] D. Mailly, C. Chapelier, and A. Benoit, Phys. Rev. Lett. **70**, 2020 (1993)

[77] V. Ambegaokar and U. Eckern, Phys. Rev. Lett. **65**, 381 (1990)

[78] V.E. Kravtsov and B.L. Altshuler, Phys. Rev. Lett. **84**, 3394 (2000)

[79] E. N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett. **77**, 3451 (1996)

[80] Aitor F. Lopeandía, F. Pi, and J. Rodríguez-Viejo, Appl. Phys. Lett. **92**, 122503 (2008)

[81] A. Larkin and A. Varlamov, *Theory of fluctuations in superconductors*, Oxford Science Publications, Clarendon Press (2005)

[82] T. Tsuboi and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jap. **42**, 437 (1977)