



**HAL**  
open science

# Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur de conductivité thermique à base de nanofils de silicium

Jérémie Ruellan

► **To cite this version:**

Jérémie Ruellan. Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur de conductivité thermique à base de nanofils de silicium. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAY025 . tel-01215249

**HAL Id: tel-01215249**

**<https://theses.hal.science/tel-01215249>**

Submitted on 13 Oct 2015

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique Appliquée**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Jérémie RUELLAN**

Thèse dirigée par **Laurent Duraffourg** et co-encadrée par **Julien Arcamone**

préparée au sein du **CEA-Leti**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur de conductivité thermique à base de nanofils de silicium

Thèse soutenue publiquement le **6 Mai 2015**,  
devant le jury composé de :

**Mme Isabelle DUFOUR**

Professeur, Université de Bordeaux, Rapporteur

**M. Khalifa AGUIR**

Professeur, Université d'Aix-Marseille, Rapporteur

**M. Guillermo VILLANUEVA**

Professeur-Assistant, EPFL, Président

**M. Laurent DURAFFOURG**

Ingénieur de Recherche, CEA-Leti, Examineur

**M. Julien ARCAMONE**

Ingénieur de Recherche, CEA-Leti, Examineur

**Mme Rose-Marie SAUVAGE**

Responsable pôle nanotechnologies, DGA, Invité





# Remerciements

Voici donc venu le temps des remerciements. La partie la plus facile à écrire de cette thèse en réalité car, au-delà de l'expérience professionnelle et de la découverte du monde de la recherche, elle fut avant tout une aventure personnelle pleine de rebondissements et de rencontres.

Je commencerai, comme la tradition le veut, par remercier les membres de mon jury de thèse Mme Isabelle Dufour et MM. Khalifa Aguir et Guillermo Villanueva pour l'attention particulière qu'ils ont portée à l'évaluation de mon travail et pour la qualité de leurs questions durant la soutenance.

Merci également à la Délégation Générale de l'Armement (DGA) qui a cofinancé cette thèse au travers de son programme de soutien à la recherche et à Rose-Marie Sauvage, qui a suivi les progrès de mes travaux durant ces trois années.

Je remercie bien évidemment mes encadrants Julien Arcamone et Laurent Duraffourg pour leur présence, leur aide et pour les nombreuses discussions j'ai pu avoir avec eux et qui m'ont permis d'avancer dans la vision et la compréhension de mon sujet de thèse. Ce que j'ai pensé trouver lorsque j'ai commencé mes travaux s'est avéré bien différent de ce que j'ai pu accomplir à l'arrivée et c'est en grande partie grâce à eux que j'ai pu continuer à avancer lorsqu'un problème se présentait.

Je remercie l'ensemble du SCMS. Pardonnez-moi si je n'en fais pas la liste mais il faudrait probablement 150 pages de plus à cette thèse ! J'ai eu la chance de travailler dans un environnement véritablement agréable. Le SCMS n'est pas une entité obscure dans un organigramme à 12 niveaux, ce sont de vraies personnalités avec qui j'ai toujours eu plaisir à partager un café pour sortir la tête du guidon de temps en temps ! Les sorties de service étaient géniales (sauf un certain restaurant du Sappey) et toujours avec une super ambiance (Surtout quand l'équipe thésards bat l'équipe « vieux » au laser game !)

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai travaillé dans le cadre de ma thèse. Thomas Bordy et Florence Ricoul qui m'ont aidé sur les super bancs gaz du DTBS ! Au LCFC, Denis Mercier, David Bouchu, Antoine Nowodzinski et Patrick Brunet-Manquat qui m'ont aidé à mettre en place mes manips. Gérard Billot qui s'est probablement un peu arraché les cheveux quand je lui ai demandé une électronique sur mesure. Je remercie également les APIXiens qui m'ont aidé à mettre en place mes premières manips gaz en début de thèse, Mélanie Petitjean et Régis Barattin.

Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler au sein du laboratoire. Carine Marcoux et Eric Ollier pour leur maîtrise infaillible du process de fabrication qui m'a permis d'avoir des rendements de folie (et du coup de ne pas perdre une semaine à

chercher LE dispositif qui marche sur la plaque). Marc Gély pour la mise en application de ce même process avec toutes les contraintes que j'y ai ajouté, pour son suivi minutieux de mon lot de bout en bout et pour les longues discussions théoriques sur « pourquoi que la résistance elle est pas bonne ? ». Kévin Benedetto toujours disponible et prêt à aider. Thomas Alava et son indéfectible optimisme qui arrivait à voir un résultat génial dans ce que moi, thésard en fin de cycle, je considérais comme un échec parce que « c'est pas aussi bien qu'en théorie ». Enfin, Guillaume Jourdan avec qui j'ai pu discuter sur de nombreux points difficiles de ma thèse et qui a le don de pointer vers les bonnes questions !

Faire une thèse c'est aussi passer du temps avec des thésards, des stagiaires et des post docs. De ce côté j'ai eu la chance de travailler dans un cadre génial et d'y trouver des amis. Les anciens : Yannick, Eric et Antoine et nos conversations allant de l'arche de Noé (et la taille des gouttes pendant le déluge) jusqu'à la lune creuse en passant par les moteurs à énergie infinie, Rémy et sa connaissance l'Internet profond. Ceux qui prennent la relève : Luca dit « le Jaguar », Ibrahim « Ibou », Marc, Romain, Geoffroy, Valeria (et son style légendaire en Via Ferrata).

Merci à mes amis : Guillaume et Erika (bande de cylons), Dan et Marine, Zine, Bob (A ton tour !!!), Divan, Moul, Gonz, Damien. Tous les Phelma, Alex et Coco, Jil et Bobby, Ben et Camille, Manue et Dav. Merci à toi Hicham, mon réalisateur préféré, pour ta sagesse. Merci à vous Matthieu, Julie et Polin, pour avoir toujours fait semblant de croire à votre victoire quand je vous laissais gagner au Splendor !

Hélène, simplement, du fond du cœur, merci pour tout.

Je remercie toute ma famille, oncles, tantes, cousins, cousines, grands-parents. Vous m'avez aidé, soutenu beaucoup plus que vous ne l'imaginez et je vous embrasse du fond du cœur. Papa, Maman, merci d'avoir été derrière moi et de m'avoir poussé jusqu'au bout. Je vous aime et je vous embrasse. Coline, merci pour tout, tu es vraiment la plus géniale des petites sœurs, je t'adore et je t'embrasse très très très très fort !

Pour finir je remercie toutes les personnes que j'ai pu oublier dans ces remerciements. Ayant la lourde tâche de me faire pardonner, je vous remercie donc doublement, pour votre soutien et pour votre indulgence !

# Table des Matières

|   |    |
|---|----|
| Table des Matières.....   | 1  |
| Introduction Générale.....  | 7  |
| Chapitre 1 : Contexte et Etat de l'Art.....   | 11 |
| 1.1 Capteurs de gaz .....   | 11 |
| 1.1.1 Critères de classification.....   | 11 |
| 1.1.2 Types de capteurs .....   | 13 |
| 1.1.3 Capteurs TCD.....   | 19 |
| 1.1.4 Chromatographie en phase gazeuse.....   | 21 |
| 1.2 Du macro au micro, la miniaturisation des capteurs .....                                | 22 |
| 1.2.1 Technologies de miniaturisation et exemples de capteurs.....                          | 23 |
| 1.2.2 Les microTCD.....   | 24 |
| 1.2.3 Le nanoTCD, intérêt et principe de fonctionnement .....                               | 28 |
| 1.2.4 Application à la réalisation d'un système d'analyse portatif.....                     | 36 |
| Chapitre 2 : Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium.....                    | 39 |
| 2.1 Prérequis à la modélisation.....  | 39 |
| 2.1.1 Géométrie et hypothèses.....  | 39 |
| 2.1.2 Matériaux et modèle électrique .....  | 40 |
| 2.1.3 Coefficient thermique de résistance .....   | 41 |
| 2.2 Modélisation thermique.....   | 46 |
| 2.2.1 Élévation de la température d'un corps et chaleur spécifique .....                    | 46 |
| 2.2.2 Modes de transfert thermique .....  | 49 |
| 2.2.3 Equation de la chaleur en présence d'un gaz.....                                      | 57 |
| 2.2.4 Propagation de la chaleur dans un nanofil de silicium .....                           | 62 |
| 2.2.5 Conduction thermique dans un gaz parfait.....   | 68 |
| 2.2.6 Analogie thermique/électrique .....   | 73 |
| 2.2.7 Comportement à haute température.....   | 75 |
| 2.2.8 Flambage thermique d'un nanofil de silicium.....                                      | 81 |
| 2.3 Phénomènes de bruit dans les nanofils de silicium .....                                 | 86 |
| 2.3.1 Définition et intérêt.....  | 87 |
| 2.3.2 Sources de bruit .....  | 87 |
| Chapitre 3 : Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique ..... | 92 |

## Table des Matières

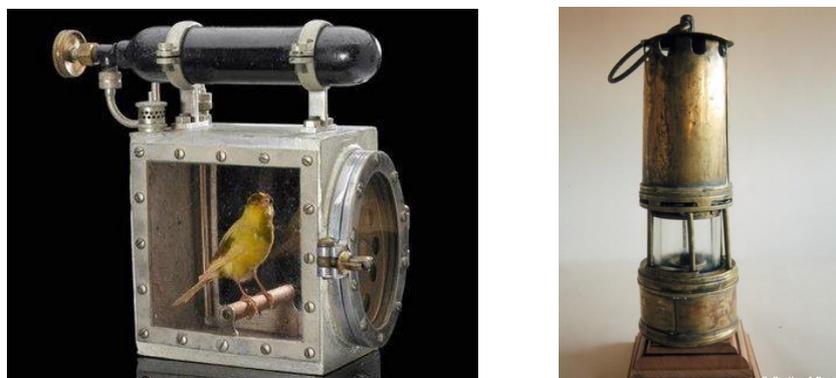
|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.1   | Conception d'une jauge Pirani .....                                   | 92  |
| 3.1.1 | Principe de fonctionnement d'une jauge Pirani.....                    | 92  |
| 3.1.2 | Influence de l'espèce gazeuse.....                                    | 96  |
| 3.1.3 | Méthodes de transduction et mesures.....                              | 99  |
| 3.1.4 | Temps de réponse du capteur, transduction par la phase.....           | 102 |
| 3.1.5 | Propositions alternatives.....  | 108 |
| 3.2   | Conception d'un capteur de gaz .....                                  | 110 |
| 3.2.1 | Figures de mérite de bruit et de sensibilité.....                     | 110 |
| 3.2.2 | Calcul de bruit .....   | 117 |
| 3.2.3 | Calcul de la limite de détection (LOD) .....                          | 122 |
| 3.2.4 | Vers un design optimisé .....   | 123 |
| 3.3   | Fabrication des dispositifs .....                                     | 125 |
| 3.3.1 | Description des procédés.....   | 125 |
| 3.3.2 | Problématiques rencontrées.....                                       | 131 |
| 3.4   | Mesures de sensibilité sous gaz.....                                  | 136 |
| 3.4.1 | Principe et mesures préliminaires.....                                | 136 |
| 3.4.2 | Mesures de sensibilité et comparaison des modes de transduction ..... | 138 |
| 3.4.3 | Couplage avec une colonne de chromatographie .....                    | 142 |
|       | Conclusion générale et perspectives.....                              | 145 |
|       | Communications et brevets .....                                       | 148 |
|       | Références bibliographiques .....                                     | 149 |

# Introduction Générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif de présenter les étapes nécessaires à la réalisation d'un instrument de détection de gaz, de sa conception qui s'appuie sur un travail de modélisation et de simulation de son comportement physique, jusqu'à sa caractérisation en tant qu'élément d'un système d'analyse complet en passant par sa fabrication. Par le terme « détecteur de gaz », on définit un dispositif permettant de détecter la présence d'une espèce gazeuse dans un environnement ou un échantillon et de potentiellement mesurer sa concentration.

Si jusqu'au 18<sup>e</sup> siècle, l'intérêt de tels systèmes s'avérait limité, l'histoire des capteurs de gaz, relativement courte, est allée de pair avec celle de l'industrialisation. Dans un contexte d'exploitation de plus en plus importante des ressources minières, la nécessité de pouvoir se prémunir contre les risques d'accident s'est faite de plus en plus prégnante.

Ainsi, les premiers détecteurs massivement utilisés furent au 19<sup>e</sup> siècle les canaris (Figure 0.1), dont le changement de comportement ou la mort précoce permettait de repérer la présence de poches de gaz dans les mines de charbon. Les mineurs pouvaient ainsi parfois éviter l'intoxication ou pire, le coup de grisou : l'explosion d'une poche de gaz (essentiellement du méthane [1]) libérée par accident<sup>1</sup>. Toutefois, la fiabilité douteuse et le manque de précision de ce mode de détection couplé à une croissance massive de l'exploitation des ressources<sup>2</sup> ont rendu nécessaire le développement de nouveaux moyens de mesure.



**Figure 0.1 – A gauche : boîte contenant un canari, le premier capteur de gaz connu. Utilisé dans les mines pour détecter la présence de méthane ou de monoxyde de carbone. La bouteille d'air comprimé permet de maintenir l'oiseau en vie. A droite : une lampe de sûreté, utilisée comme alternative au canari. Elle représente le premier capteur de gaz artificiel de l'histoire.**

---

<sup>1</sup> Ce type d'accident survient encore régulièrement, en particulier en Chine [2]

<sup>2</sup> <http://www.energytrendsinsider.com/2014/07/30/king-coal-deposed-in-west-but-reigns-in-east/>

## Introduction Générale

La lampe de sûreté, qui permet de générer une explosion confinée en présence de méthane est, à ce titre, le premier exemple de capteur de gaz artificiel (Figure 0.1). Bien qu'étant simples, ces méthodes de mesures furent utilisées plusieurs décennies durant, les canaris étant par exemple utilisés dans certaines mines jusqu'au milieu des années 1980<sup>3</sup>. Avec les avancées industrielles dans les domaines de l'exploitation des énergies, la mise en œuvre de systèmes d'analyse plus complexes a été rendue nécessaire. Il ne s'agit plus seulement de détecter la présence de méthane, mais de déterminer la composition et les concentrations de mélanges gazeux.

Autre conséquence directe de l'exploitation et de la consommation des ressources en hydrocarbures (i.e. charbon, pétrole, gaz naturel)<sup>4</sup>, les problématiques écologiques forcent aujourd'hui les autorités à agir en mettant en œuvre de nouvelles normes pour répondre aux crises écologiques à court ou long terme et limiter l'impact des rejets atmosphériques sur la santé. Dans un rapport de 2014, l'Organisation Mondiale de la Santé estimait à près de 7 millions le nombre de décès dus à ce type de pollution, dont plus de la moitié serait liée à la mauvaise qualité de l'air intérieur. La nécessité de pouvoir monitorer ces pollutions en temps réel, sur des territoires importants et jusque dans les foyers représente donc un enjeu important afin de permettre des actions rapides de la part des gouvernements (notamment dans le cas de pics de pollution).

Enfin, dans le domaine de la santé, l'émergence d'une médecine moderne à la fois rapide, efficace et personnalisée appelle au développement de nouvelles techniques d'analyse toujours plus poussées. A ce titre, les méthodes d'aide au diagnostic par analyse de la composition de l'haleine des patients représentent une avancée formidable potentielle. Autrefois cantonnés à la seule mesure de l'alcoolémie, les analyseurs développés aujourd'hui permettent d'envisager un dépistage rapide de maladies graves, au premier rang desquelles les cancers<sup>5</sup> pour lesquels la précocité du diagnostic est déterminante dans le pronostic de survie [3].

Bien que les exigences en termes de performance, de durée d'analyse ou de fiabilité soient différentes selon les applications, la tendance est aujourd'hui à la miniaturisation des systèmes d'analyse dans un grand nombre de domaines. L'obtention de dispositifs portatifs ouvrant par ailleurs la voie à de nombreux nouveaux modes d'utilisation, notamment dans les marchés grand public (des accessoires pour smartphones permettant une analyse de l'haleine commencent à faire leur apparition<sup>6</sup>), le développement de composants plus petits, moins énergivores et facilement intégrables est à présent demandé. Autre domaine ayant pour principe

---

<sup>3</sup> [http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/december/30/newsid\\_2547000/2547587.stm](http://news.bbc.co.uk/onthisday/hi/dates/stories/december/30/newsid_2547000/2547587.stm)

<sup>4</sup> [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_EN\\_EnergyVision\\_Report\\_2013.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_EN_EnergyVision_Report_2013.pdf)

<sup>5</sup> <http://www.gtri.gatech.edu/casestudy/gtri-cancer-breathalyzer-breath-test>

<sup>6</sup> <http://www.fastcodesign.com/3037036/this-breathalyzer-will-track-much-more-than-your-drunkeness#4>

## Introduction Générale

cardinal la miniaturisation toujours plus importante de ses composants, la microélectronique apporte aujourd'hui son savoir-faire dans la réalisation de ces dispositifs.

La thèse présentée a pour objectif de s'intégrer à cette démarche en profitant des avancées récentes dans ces domaines. Le recours à de nouveaux types de matériaux aux propriétés originales rend possible de nouvelles techniques de détection qui peuvent présenter un intérêt par rapport à l'état de l'art existant ou, tout au moins, permettre une réduction de la taille des objets sans perte de performances.

Le mémoire s'articule en trois chapitres :

- Le Chapitre 1 : propose un passage en revue de l'état de l'art sur les capteurs de gaz. Il définit les principales notions nécessaires à la compréhension des problématiques et aborde le thème de leur miniaturisation. Enfin il s'attache à définir la problématique de la thèse.
- Le Chapitre 2 : a pour objectif de poser les bases physiques servant au développement d'un capteur de conductivité thermique. Les questions ayant trait aux modes de transfert thermique dans les matériaux et dans les gaz ainsi que certaines problématiques propres aux nanostructures seront développées. L'ensemble des descriptions et expériences réalisées vise à développer un modèle physique, le plus complet possible, d'un nanofil de silicium disposé dans un environnement gazeux.
- Le Chapitre 3 : décrit la réalisation d'un capteur de gaz électrothermique à l'aide de nanofils de silicium. Après un préambule sur la réalisation d'un capteur de pression reposant sur un principe analogue, le chapitre aborde la méthode de conception des dispositifs. Celle-ci passe par la réalisation des figures de mérite du dispositif qui s'appuient elles-mêmes sur le modèle développé au chapitre 2. La réalisation technologique des dispositifs et les problématiques associées sont également abordées, le chapitre se terminant par la caractérisation des capteurs réalisés.



# Chapitre 1 : Contexte et Etat de l'Art

## 1.1 Capteurs de gaz

Si les différents modes de réalisation des systèmes d'analyse ne présentent pas tous les mêmes intérêts, ils s'avèrent bien souvent complémentaires selon le domaine d'utilisation. Il est donc important de garder à l'esprit que selon les besoins recherchés les solutions techniques peuvent être totalement différentes. A ce titre, il est utile de définir les critères permettant de caractériser le mode de fonctionnement d'un système d'analyse donné.

### 1.1.1 Critères de classification

Dans cette optique, un capteur de gaz peut être caractérisé selon un certain nombre de critères qui permettent d'évaluer sa pertinence dans un contexte.

- (i) Sa sensibilité, qui traduit sa capacité à transformer la concentration d'un gaz en un signal mesurable.
- (ii) Sa limite de détection qui caractérise la plus petite variation de concentration mesurable.
- (iii) Sa sélectivité envers une espèce chimique, c'est-à-dire sa capacité à pouvoir la détecter elle et elle seule (i.e. le rapport entre la sensibilité à l'espèce désirée et la sensibilité aux autres espèces).
- (iv) Sa gamme dynamique, définie comme le rapport entre la plus grande et la plus faible concentration mesurable
- (v) Son temps de réponse

D'autres critères tels que son caractère destructif, sa durée de vie (capteur à usage unique ou non) ou encore sa taille et sa consommation peuvent également être à prendre en compte.

### Sensibilité

La sensibilité d'une transduction est définie comme le rapport entre la variation du signal de sortie par rapport à la variation du signal d'entrée. Par exemple, dans le cas d'un capteur liant la concentration dans le milieu à une tension, la sensibilité du système s'écrira:

$$S_{tot} = \frac{\partial V}{\partial c} \quad (V \cdot ppm^{-1}) \quad (1.1)$$

Où  $c$  est la concentration du gaz dans le milieu et  $V$  la tension mesurée.

Si un système est composé de plusieurs étages de transduction, la sensibilité globale du système peut alors être obtenue en multipliant les sensibilités des différents étages. Par exemple si le

capteur précédent repose sur un mécanisme d'adsorption chimique, la sensibilité globale pourra être donnée par le produit :

$$S_{tot} = S_{chim}S_{sub} \quad (1.2)$$

Où  $S_{chim}$  est la sensibilité d'adsorption qui lie la concentration dans le milieu au taux de remplissage des sites d'adsorption sur le capteur et  $S_{sub}$  la sensibilité qui lie ce même taux d'adsorption à la variation de tension.  $S_{chim}$  et  $S_{sub}$  peuvent être elles-mêmes décomposables en un produit de plusieurs sensibilités selon le niveau de description des mécanismes de transduction.

### Limite de détection

La limite de détection est définie comme la plus petite variation de concentration mesurable. Lorsque la sensibilité est connue, elle peut se calculer à partir des variations aléatoires du signal de mesure. Une définition employée usuellement est donnée par l'équation (1.3) :

$$LOD = \frac{3\sigma}{S_{tot}} \quad (1.3)$$

Où  $\sigma$  est l'écart-type des variations du signal de détection.

On différenciera la limite de détection d'un capteur de sa résolution. Dans le cas d'un système basé sur l'utilisation d'une colonne de chromatographie, la résolution définissant la capacité du système à distinguer deux espèces présentes dans l'échantillon analysé.

### Sélectivité

La sélectivité d'un détecteur est toujours donnée d'une espèce chimique envers une autre. Elle est alors définie par le rapport des sensibilités du capteur d'une espèce par rapport à l'autre (eq. (1.4)).

$$Sel(1,2) = \frac{S_1}{S_2} \quad (1.4)$$

Dans le cas d'applications haute-résolution [4], les capteurs utilisés seront bien souvent spécifiques, c'est-à-dire sensible à une seule espèce. A l'inverse, les capteurs multigaz présenteront idéalement une réponse universelle, c'est-à-dire une sélectivité de 1 pour tout couple d'analyte.

La réalisation d'un nez électronique, présentée plus loin, met en jeu l'utilisation d'une matrice de capteurs sélectifs envers des familles d'espèces différentes. La réponse des différents capteurs du réseau à un même gaz permet d'obtenir une empreinte de celui-ci et de déterminer son type et sa concentration.

### Temps de réponse

Le temps de réponse est défini comme le temps au bout duquel le signal de détection du capteur, soumis à un échelon de concentration en gaz à analyser, a atteint un pourcentage donné de sa valeur finale (e.g. 90%). Le temps de réponse peut être donné montant ou descendant selon que l'échelon soit positif ou négatif.

Si pour des applications analytiques un temps de réponse relativement lent (e.g. de l'ordre de la dizaine de minutes) est acceptable, il en est autrement pour les applications ayant trait à la sécurité ou à la défense pour lesquelles un temps de réponse inférieur à la seconde est nécessaire. A titre d'exemple, les premiers symptômes d'une exposition au gaz sarin apparaissent quelques secondes après y avoir été exposé [5]. La mise en œuvre de capteurs extrêmement rapides s'avère dans ce cas impérative.

#### 1.1.2 Types de capteurs

Comme cela vient d'être présenté, un capteur de gaz peut présenter des caractéristiques totalement différentes adaptées à l'utilisation qui lui est demandée.

Un certain nombre des capteurs les plus utilisés sont présentés dans le graphique ci-dessous.

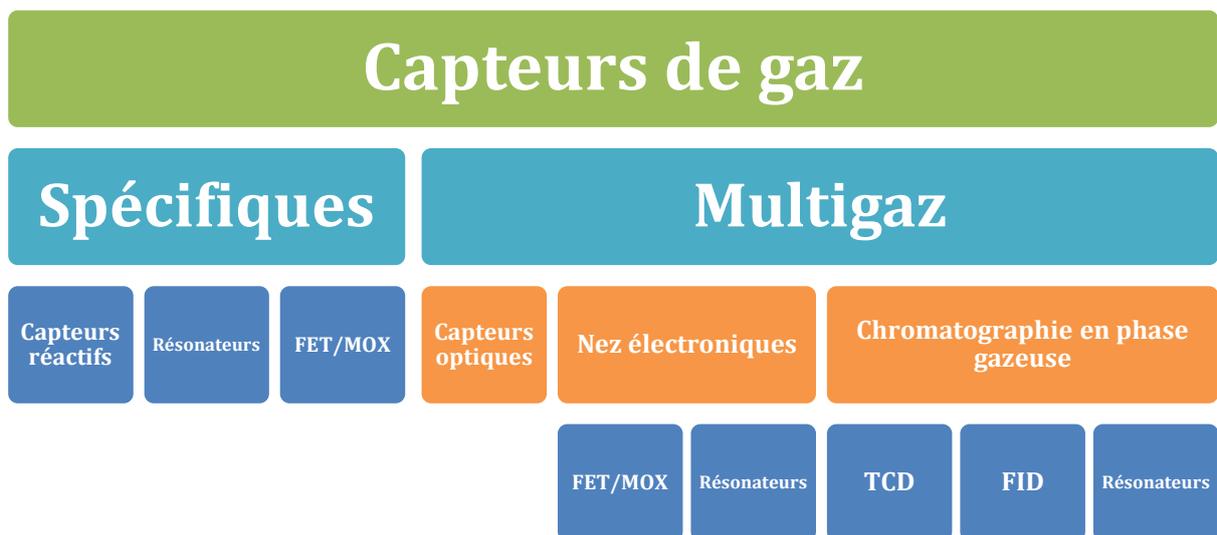


Figure 1.1 - Arborescence des différentes familles de capteurs de gaz

Dans les capteurs spécifiques, trois familles principales peuvent être dénombrées. La première d'entre elle concerne les capteurs qui mettent en jeu une réaction pour traduire la présence d'un

composé chimique. On y retrouvera par exemple les capteurs de gaz inflammables tels que le Pellistor qui représente, d'une certaine manière, la version moderne de la lampe de sûreté. Dans ce type de capteur, la combustion du gaz cible est favorisée par la présence d'une couche catalytique et par l'échauffement d'un fil conducteur, généralement en platine. Lorsqu'une réaction se produit, la chaleur générée provoque un échauffement du fil conducteur qui peut être mesuré par le biais des variations de résistance électrique. A ce titre, le Pellistor fonctionne sur un principe analogue au TCD décrit par la suite, il présente en revanche une réponse non universelle puisque dépendante de la couche catalytique utilisée.

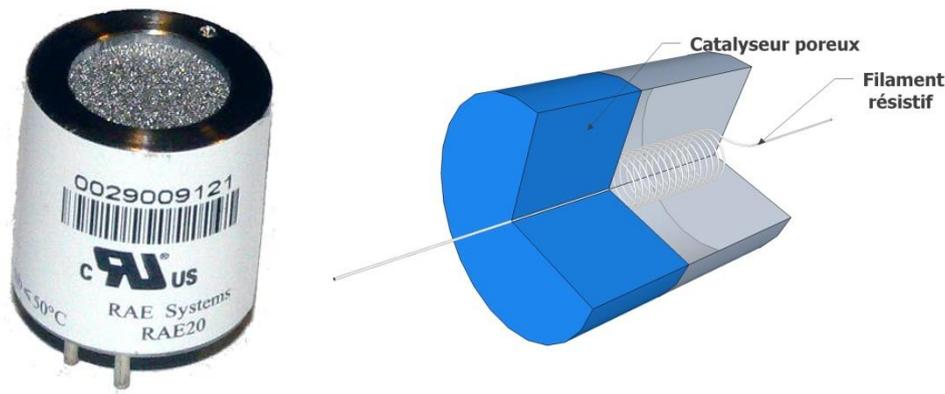


Figure 1.2 - Pellistor. Exemple de capteur et schéma de principe de l'élément chauffant.

La spécificité d'un capteur peut également s'obtenir au moyen de l'utilisation de couches de fonctionnalisation favorisant un type d'adsorption spécifique. Une fois cette adsorption obtenue, il reste au capteur à transformer celle-ci en un signal mesurable. Parmi les systèmes les plus utilisés, on retrouve les capteurs basés sur une transduction par effet de champ (field effect). Ils peuvent être distingués selon deux familles principales :

- (i) Les capteurs ChemFET [6] (Chemical Field Effect Transistor) : ceux-ci reposent sur l'utilisation d'un transistor fonctionnalisé à l'aide d'une couche adsorbante en lieu et place de la grille. Lorsqu'une espèce gazeuse s'adsorbe à la surface l'état de déplétion est modifié entraînant une variation de la conductance du canal (Figure 1.3). La couche utilisée peut être un métal catalyseur (en particulier pour la détection d'hydrogène) ou un polymère.

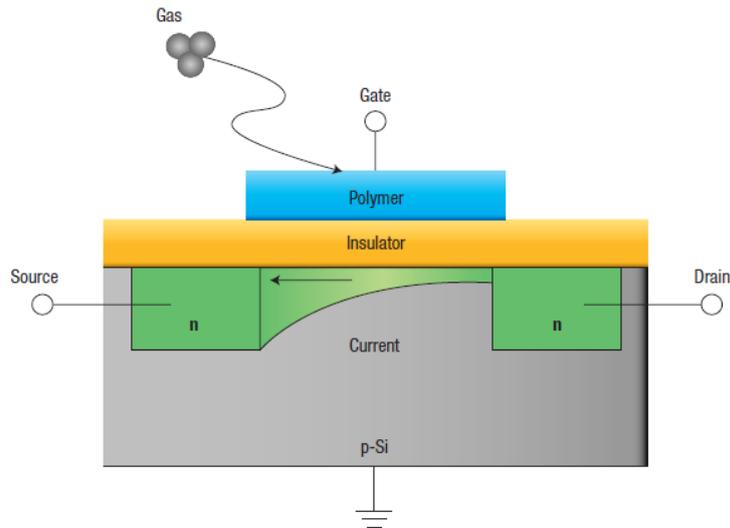


Figure 1.3 - Schéma de principe du fonctionnement d'un capteur FET. L'adsorption d'un gaz à la surface du transistor provoque une variation de la transconductance du canal (déplétion des porteurs de charge).

- (ii) Les capteurs MOX [7] : ils se basent sur l'utilisation d'oxydes métalliques semiconducteurs tels que l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ou de zinc ( $\text{ZnO}_2$ ). Ils ciblent la mesure de gaz comme le monoxyde de carbone ou le dioxyde d'azote qui déclenchent une réaction d'oxydo-réduction avec les atomes d'oxygène de l'oxyde métallique. Cette réaction entraînant une diminution de la barrière énergétique que doivent franchir les électrons aux joints de grains elle provoque, in fine, une diminution de la résistance électrique de la couche semiconductrice.

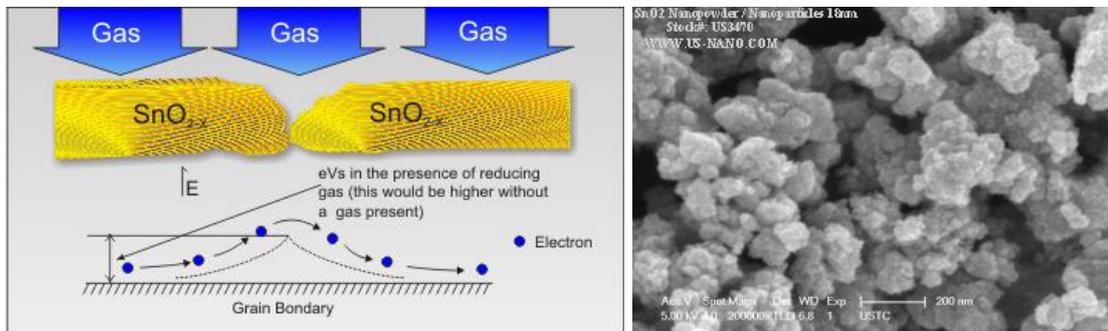


Figure 1.4 – A gauche : Principe de fonctionnement d'un capteur MOX, représentation du potentiel électronique dans la structure. A droite : Photographie MEB d'une couche d'oxyde d'étain (nanoparticules)

L'adsorption d'un gaz sur une couche de fonctionnalisation peut également se détecter en mesurant la masse des molécules, on parlera alors de capteur gravimétrique. Si des objets s'appuyant sur une mesure statique existent [8], les capteurs utilisés reposent très majoritairement sur des systèmes résonants tels que les microbalances à quartz. Le principe de fonctionnement se base sur la mesure de la fréquence de résonance caractéristique du système, cette fréquence étant dépendante de la constante élastique de l'objet et de sa masse selon l'équation (1.5).

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.5)$$

Où  $k$  est la constante élastique (ou raideur) du système et  $m$  sa masse.

Lorsqu'un gaz s'adsorbe à la surface de l'objet, la masse de ce dernier est modifiée entraînant ainsi une variation de la fréquence de résonance du système.

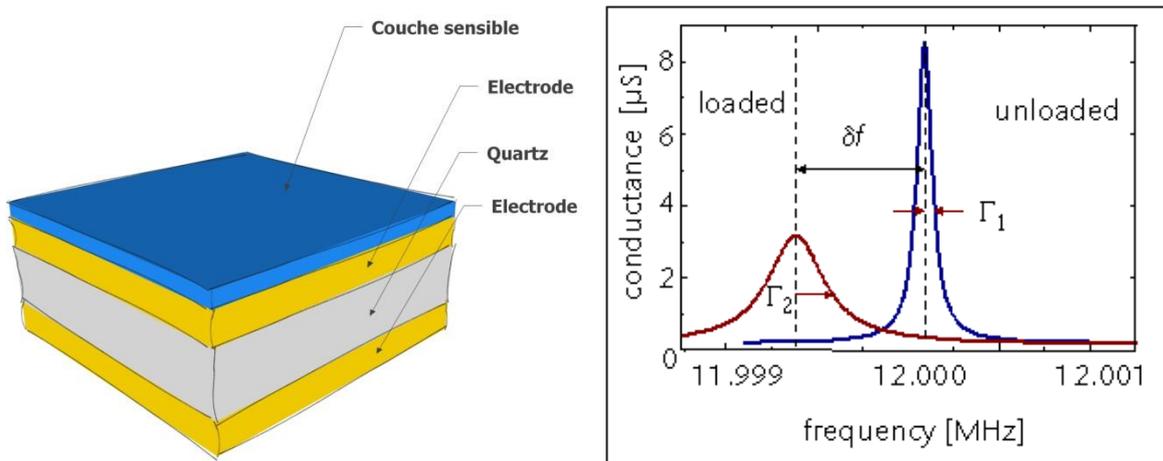


Figure 1.5 - Schéma de principe d'une balance à quartz. L'actionnement s'effectue en appliquant une tension entre les deux électrodes. Lorsqu'un gaz s'adsorbe sur la couche sensible de la balance, sa masse augmente et sa fréquence de résonance diminue (exemple avec un résonateur 12MHz).

D'autres résonateurs tels que les SAW<sup>7</sup> (Figure 1.6) ou les résonateurs à onde de Lamb peuvent également être utilisés [9], l'utilisation d'objets présentant une grande surface d'adsorption ayant pour objectif d'augmenter la sensibilité du capteur. Des exemples de réalisation de tels dispositifs à l'aide de feuilles de graphène ont également été démontrés [10].

<sup>7</sup> Surface Acoustic Wave

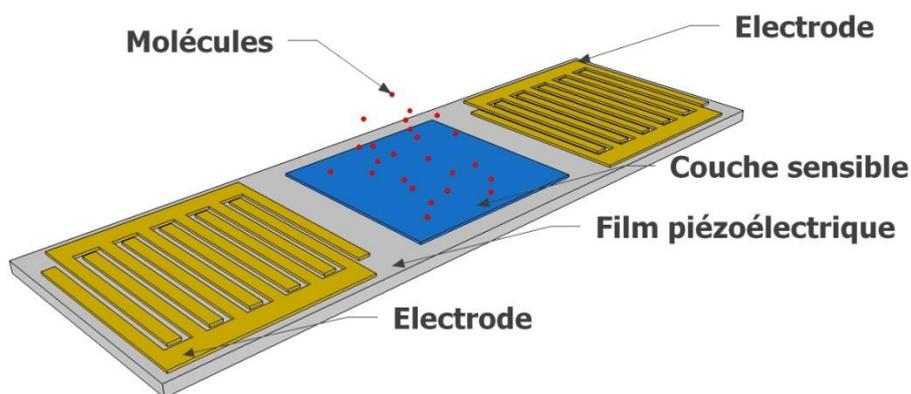


Figure 1.6 – Capteur SAW. L'adsorption d'un gaz entraîne une variation de la fréquence de résonance du filtre.

Tous les capteurs présentés jusqu'ici présentent une sélectivité variable selon les espèces considérées. La réalisation d'un capteur multigaz peut recourir à de tels capteurs couplés à une méthode permettant de discriminer les espèces. L'approche peut alors être envisagée de deux manières.

- (i) En réalisant un nez électronique [11] : Son nom est donné par analogie au nez biologique dont il adopte le principe de détection. Sa réalisation passe par l'utilisation d'une matrice de capteurs spécifiques présentant chacun un spectre de réponse différent. A un gaz donné correspondra alors une empreinte spécifique définie par la réponse de la matrice de capteurs. L'utilisation d'une méthode de traitement du signal permettant de déterminer, à partir de cette empreinte, le type et la concentration des espèces présentes dans le mélange. Le nombre de paramètres permettant de discriminer les espèces étant limité à l'espace des solutions offert par cette approche l'est également. Dans une étude sur le sujet Park *et al* [12] montrent en particulier que pour certaines espèces, augmenter le nombre de capteurs dans le réseau, n'augmente pas le taux de détection du système.

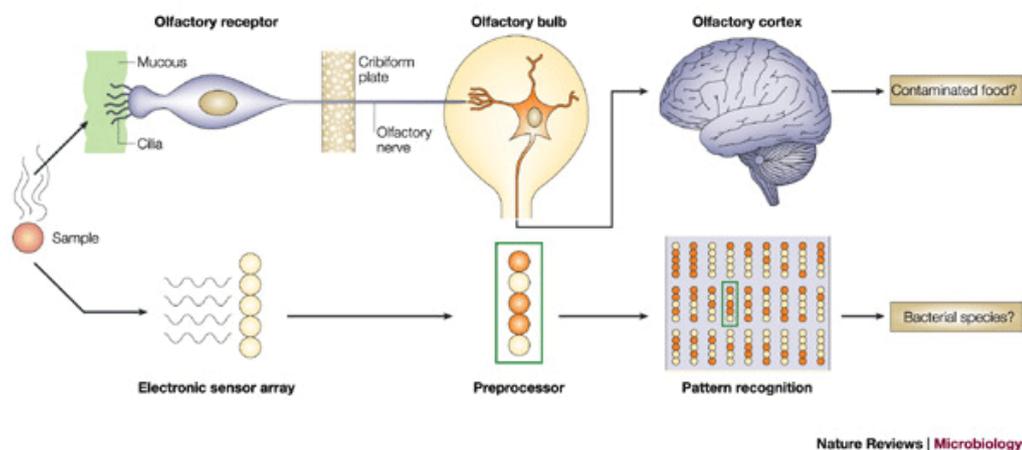


Figure 1.7 - Principe de fonctionnement du nez électronique (en l'occurrence un nez biologique) [11].

- (ii) En utilisant un système pré-analytique afin de séparer les composants du mélange gazeux. Cet objectif est généralement atteint au moyen d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse. Constituée d'une colonne fluïdique fonctionnalisée, elle présente des temps de rétention différents selon l'espèce considérée. Ainsi, un mélange gazeux injecté dans une colonne de chromatographie sortira de celle-ci sous forme de pics, plus ou moins bien séparés. Couplé avec un capteur présentant une réponse universelle, permettant la quantification de la réponse, ce type de système permet d'obtenir un chromatogramme caractéristique du mélange. Le temps d'apparition du pic renseigne sur l'espèce gazeuse tandis que son aire permet de déterminer la concentration. L'approche est déjà employée au LETI dans le cadre de la réalisation de capteurs de gaz à base de NEMS (Figure 1.8 [13]).

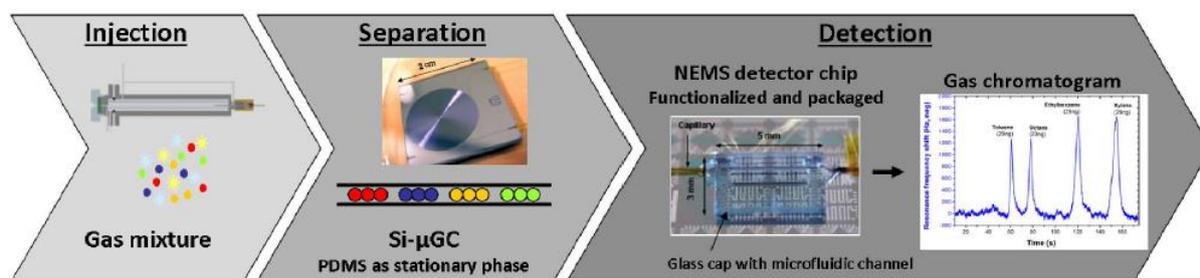


Figure 1.8 - Principe du couplage avec GC. Ici le détecteur utilisé est un NEMS<sup>8</sup>.

Contrairement au le cas du nez électronique, dans lequel l'utilisation d'une matrice de capteurs nécessite d'employer des capteurs spécifiques, la mise en œuvre d'un système avec GC requiert l'utilisation de détecteurs présentant un spectre de détection le plus large et idéalement le plus uniforme possible.

<sup>8</sup> Nano Electro Mechanical System

Deux types de capteurs principaux sont ainsi utilisés en association avec les systèmes de chromatographie :

- (i) Les FID, acronyme de Flame Ionization Detector (Figure 1.9, source<sup>9</sup>) : Ces détecteurs basent leur fonctionnement sur la mesure des ions générés lors de la combustion de l'échantillon gazeux dans une flamme d'hydrogène. Son utilisation s'avère particulièrement intéressante pour la détection des composés hydrocarbonés [14]. D'autres détecteurs reposant sur des principes analogues existent. Les PID notamment (Photoionization Detector) s'appuient sur l'utilisation de sources de lumière énergétiques (généralement dans l'UV) afin d'ioniser les molécules de l'échantillon analysé. Si la réponse de ces détecteurs n'est pas uniforme, l'utilisation de facteurs correctifs, généralement proportionnels au nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule permet d'obtenir une mesure précise.
- (ii) Les TCD (Thermal Conductivity Detector) qui font l'objet de cette thèse et qui seront traités dans la prochaine partie.

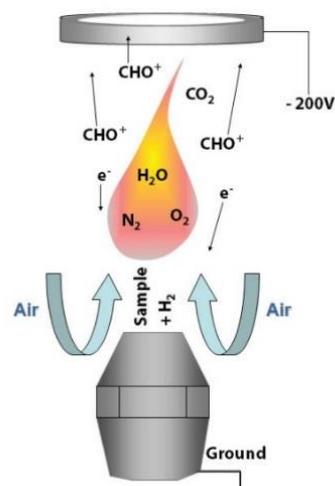


Figure 1.9 - Schéma de principe d'un FID. La combustion de l'échantillon génère des particules chargées qui sont détectées par le capteur.

### 1.1.3 Capteurs TCD

Le TCD ou catharomètre est l'un des capteurs de gaz les plus utilisés dans les systèmes d'analyse basés sur l'association avec une colonne de chromatographie en phase gazeuse.

Il repose sur un constat: la conductivité thermique des gaz varie selon les espèces. Ainsi, si une puissance thermique est injectée dans un système baignant dans le gaz à analyser, le niveau des échanges thermiques entre le système et le gaz et donc sa température dépendent de la composition gazeuse du milieu. A condition de pouvoir contrôler la puissance thermique générée et de pouvoir mesurer la température du système, il est ainsi possible de remonter à la conductivité thermique du mélange gazeux et par la suite à la concentration en gaz à analyser.

Ces capteurs sont généralement constitués d'un filament électriquement conducteur chauffé par effet Joule. La température du dispositif est alors mesurée par le biais de la dépendance de la résistance électrique à la température (i.e. le coefficient thermique). Ce mode de transduction ne reposant sur aucun mécanisme permettant la discrimination entre les différentes espèces chimiques, leur utilisation nécessite de connaître *a priori* toutes les variables du système à l'exception de celle que l'on souhaite mesurer. Dans le cas d'un mélange binaire il sera ainsi

<sup>9</sup> <http://www.sepscience.com/Techniques/GC/Articles/1358-/GC-Solutions-32-Saturation-of-GC-Detectors>

nécessaire de connaître les composés formant le mélange afin de déterminer la concentration de l'un dans l'autre. Dans un mélange ternaire, il sera nécessaire de connaître les trois espèces présentes ainsi que la concentration de l'une d'entre elle.

La Figure 1.10 montre un exemple schématique de TCD, présentant deux entrées et deux sorties fluidiques dans lesquelles sont envoyés les flux de détection et de référence. L'architecture électrique passe généralement par l'emploi d'un pont de Wheatstone dans lequel les capteurs en regard dans le pont reçoivent le même flux.<sup>10</sup>

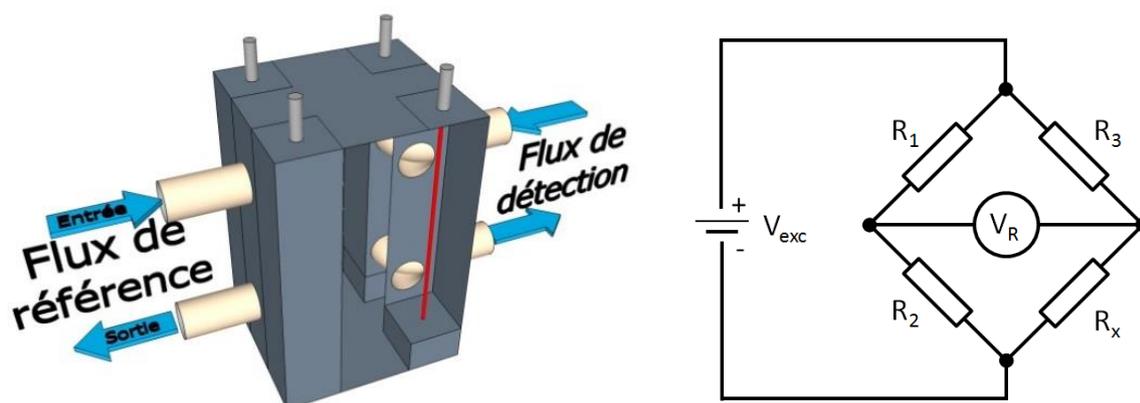


Figure 1.10 - A gauche : exemple de structure d'un TCD. Chacune des 4 entrées/sorties du flux de gaz est reliée à deux cavités. Il y a au total 4 cavités qui contiennent chacune un filament chauffant. A droite : architecture électrique du système (pont de Wheatstone). Les filaments sont représentés par les résistances.

Les TCD travaillent ainsi généralement sous atmosphère contrôlée, le gaz à analyser étant dilué dans un gaz porteur connu. De par les propriétés thermiques intéressantes qu'ils proposent, l'hélium et l'hydrogène sont généralement choisis. Ces deux gaz ayant la caractéristique d'être de bons conducteurs thermiques, ils permettent d'augmenter la sensibilité du capteur en proposant un contraste de conductivité thermique important avec les analytes potentiels (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 - Conductivités thermiques de quelques gaz

| Gaz   | Hydrogène | Hélium | Air | Argon | Benzène |
|---|-----------|--------|-----|-------|---------|
| $\lambda(25^\circ\text{C}) \left(\frac{\text{mW}}{\text{m.K}}\right)$ | 169       | 142    | 24  | 16    | 8       |

Comme présenté sur la Figure 1.10, les TCD adoptent généralement une architecture différentielle. Celle-ci offre plusieurs avantages.

<sup>10</sup> Dans la figure de gauche, l'alimentation en gaz du TCD se fait de manière parallèle tandis que dans le schéma électrique de droite, l'alimentation se fait en série. Les deux méthodes sont équivalentes.

- (i) La suppression des signaux de mode commun, qui permet une simplification du circuit de détection et de conversion analogique/numérique.
- (ii) La suppression des bruits de mode commun, provenant notamment de la source d'alimentation du capteur.
- (iii) La compensation des dérives qui peuvent survenir sur le dispositif (e.g. variation de la température ambiante, de la pression dans la colonne, ...).

La chaîne de transduction d'un TCD peut ainsi être résumée par le schéma ci-dessous.



Figure 1.11 - Schéma de transduction d'un capteur TCD

Une concentration donnée d'un analyte dans le gaz porteur induit une certaine conductivité thermique du mélange. Une puissance thermique étant injectée dans le système, la conductivité thermique du gaz agit directement sur sa température. Enfin, la résistance électrique du filament dépend de sa température. On dispose donc au final d'un objet dont la résistance électrique dépend de la concentration en gaz cible.

Afin de pouvoir discriminer les différents composés d'un mélange, le capteur est généralement couplé à un système préanalytique tel qu'un préconcentrateur ou une colonne de chromatographie [15].

#### 1.1.4 Chromatographie en phase gazeuse

Une colonne de chromatographie en phase gazeuse consiste en un canal fluide fonctionnalisé permettant la séparation des différents éléments d'un mélange gazeux. Lorsqu'un échantillon est envoyé dans la colonne, les différentes espèces présentes interagissent avec la couche de fonctionnalisation, aussi appelée phase stationnaire, induisant de fait un temps de rétention du gaz dans la colonne. Les espèces présentant des degrés d'interaction différents pour une couche de fonctionnalisation donnée, il est possible de séparer spatialement et temporellement les différents composés d'un mélange. A une espèce gazeuse et pour une colonne donnée (ainsi que pour une vitesse de fluide donnée), pourra alors être associé un temps de rétention. L'ajout d'un détecteur de concentration en fin de colonne permet ainsi d'obtenir un chromatogramme, le temps auquel apparaît le pic renseigne sur la nature du gaz tandis que l'amplitude et l'aire du pic donnent la concentration. Les conditions de séparation citées précédemment doivent cependant être remplies ce qui fait intervenir la sélectivité de la colonne de chromatographie. Dans le cas d'une mauvaise séparation des pics, la mesure de concentration s'avèrera plus complexe, voire impossible.

## 1.2 Du macro au micro, la miniaturisation des capteurs

Profitant des formidables avancées de la microélectronique, de nombreuses techniques de miniaturisation des composants, autrefois imposants, sont aujourd'hui employées dans la réalisation de capteurs divers et variés. La conception de tels objets s'inscrit par ailleurs dans la feuille de route de l'industrie du semiconducteur qui s'intéresse aujourd'hui à l'augmentation des fonctionnalités offertes par les microtechnologies. On fait référence ici à la stratégie « More than Moore », qui vise l'ajout de nouvelles fonctions aux systèmes intégrés et nommée en référence au « More Moore », loi économique et industrielle pressentie dans les années 1960 par l'un des fondateurs d'Intel et qui porte sur la miniaturisation toujours croissante, des transistors MOS (Figure 1.12).

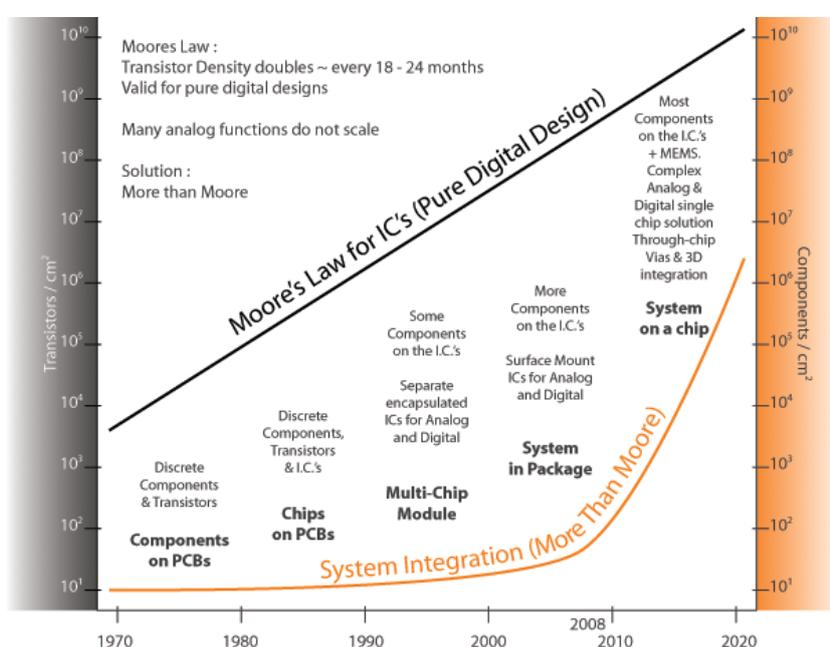


Figure 1.12 - Densité en transistors ou composants en fonction de l'année. Le graphique représente la feuille de route de l'industrie des semiconducteurs, le développement des capteurs intégrés s'inscrivant dans la stratégie du « More than Moore »<sup>11</sup>.

Si la réduction des dimensions des objets offre notamment un gain en terme de coût de fabrication, elle offre, dans le domaine des capteurs de gaz, un intérêt plus important encore dans l'augmentation de la performance de ces mêmes objets. Ainsi, comme nous le verrons par la suite, le passage à l'échelle micro ou nanométrique, se révèle parfois intéressant afin d'augmenter la sensibilité des capteurs.

<sup>11</sup> Source : <http://www.lfoundry.com/index.php?id=51>

1.2.1 Technologies de miniaturisation et exemples de capteurs

Exemple dominant dans la recherche sur les capteurs de gaz, les détecteurs MOX sont aujourd'hui fortement étudiés sous forme de nanofils semiconducteurs. Comme nous le présentions précédemment, ces capteurs exploitent un effet de surface qui conduit, par le biais de réactions d'oxydo-réduction, à une variation de la résistivité électrique du matériau. Ainsi, en profitant du rapport surface/volume important de ces capteurs, il est possible d'augmenter fortement leur sensibilité par rapport au gaz environnant.

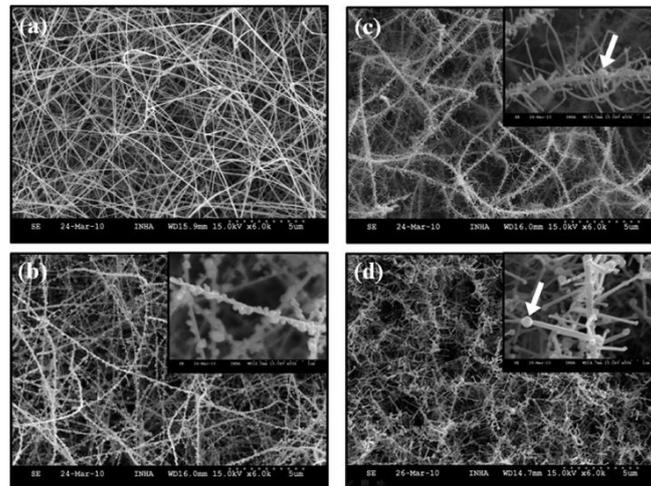


Figure 1.13 - Nanofils d'oxyde d'étain [16]. La température de recuit utilisée lors du procédé de fabrication induit un changement de morphologie.

L'augmentation du rapport surface/volume avec la miniaturisation des dispositifs, est également mise à profit dans la réalisation de transistors fonctionnalisés notamment pour la mesure de PH ou la détection d'espèces biologiques [17]. L'utilisation d'un objet présentant une surface d'adsorption maximisée permettant ici d'augmenter considérablement l'influence du gaz sur l'état de déplétion dans le canal.

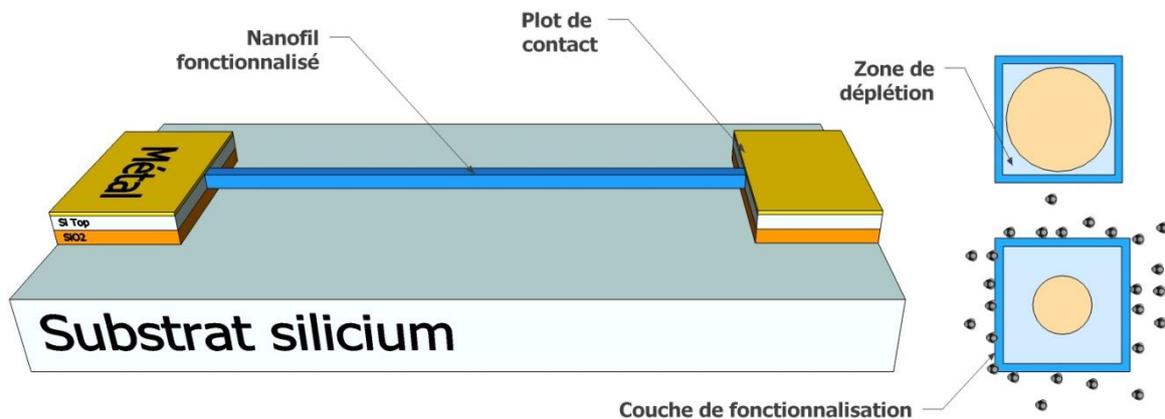


Figure 1.14 - Schéma de principe d'un nano ChemFET. Lorsque qu'un gaz est d'adsorbé à la surface du nanofil, une zone de déplétion se crée dans celui-ci, permettant la conduction dans le canal. A droite, schéma de principe d'une coupe du nanofil présentant les zones de déplétion et de conduction en absence et en présence de molécules adsorbées.

Dans le domaine des capteurs gravimétriques, la réduction de taille mène également à un gain de sensibilité important. Une nouvelle fois, c'est le rapport surface/volume des objets qui est exploité, l'utilisation d'objet de très faible dimensions permettant d'obtenir un rapport masse adsorbée/masse du capteur très important. Pour des objets présentant une masse très faible, il est ainsi possible de détecter de très faibles concentrations de gaz.

Outre la réduction de dimension des capteurs traditionnels que sont la microbalance à quartz et les filtres SAW, ces dernières années ont vu apparaître des capteurs reposant sur l'utilisation de nano-résonateurs NEMS. Reposant sur des transductions variées (piézoélectrique, piézorésistive, électrostatique, optique), ceux-ci, par leurs dimensions très faibles permettent d'obtenir des limites de détection extrêmement basses [18]. Ces objets représentent ces dernières années un axe de recherche important [19], notamment dans leurs applications en tant que capteurs de gaz ou pour la spectrométrie de masse [20][21].

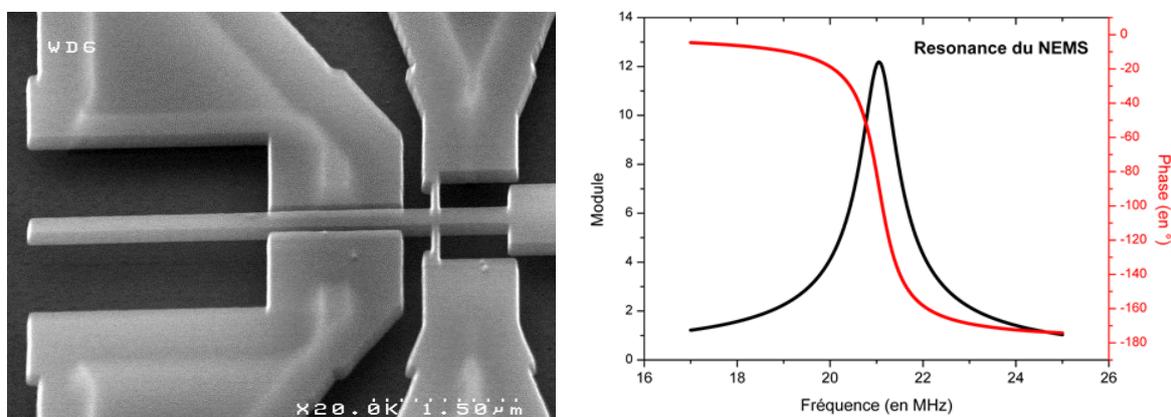


Figure 1.15 – A gauche, photographie MEB d'un nanosystème résonant (NEMS, dispositif développé par le LETI). A droite, mesure de sa fonction de transfert autour du premier mode de résonance

### 1.2.2 Les microTCD

En ce qui concerne les capteurs de conductivité thermique, plusieurs exemples de microTCD ont été démontrés depuis le début des années 2000. Les méthodes de fabrication employées s'appuyant sur des procédés utilisés classiquement dans les microsystèmes.

La conception et la fabrication d'un micro-TCD sont notamment démontrées par les équipes de Sandia Labs dans un rapport de 2003<sup>12</sup> (Figure 1.16)

<sup>12</sup> <http://www.osti.gov/scitech/biblio/809627>

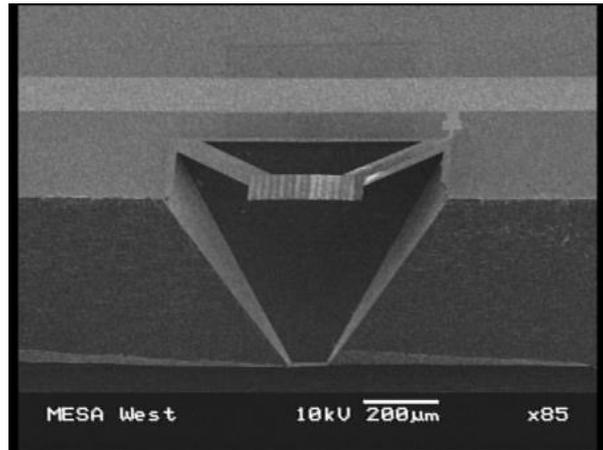


Figure 1.16 - Membrane de SiN suspendue parcourue par un serpentin en platine

Sa réalisation met en œuvre le dépôt d'une couche de métal, en l'occurrence du platine, sur une membrane réalisée en nitrure de silicium. L'utilisation du platine est justifiée par ses performances électriques, à savoir une résistivité très faible et un coefficient thermique important qui entraîne une dépendance forte du signal de détection par rapport à la température. L'emploi d'une membrane en nitrure de silicium est quant à lui justifié par les propriétés d'isolation thermique et électrique offertes par ce matériau permettant de maximiser la sensibilité du capteur par rapport au gaz environnant.

Dans ce dispositif, les échanges thermiques interviennent à travers le gaz situé sous la membrane, dans une tranchée gravée dans le substrat de silicium à l'aide d'un procédé KOH<sup>13</sup>. La profondeur du gap de conduction thermique correspond ici à l'épaisseur du substrat de silicium, soit 500µm.

Deux architectures électriques sont proposées par les auteurs. Celles-ci passent par l'utilisation de ponts de Wheatstone afin de réaliser une mesure différentielle (Figure 1.17).

---

<sup>13</sup> Procédé de gravure profonde classique employant de l'hydroxyde de potassium.

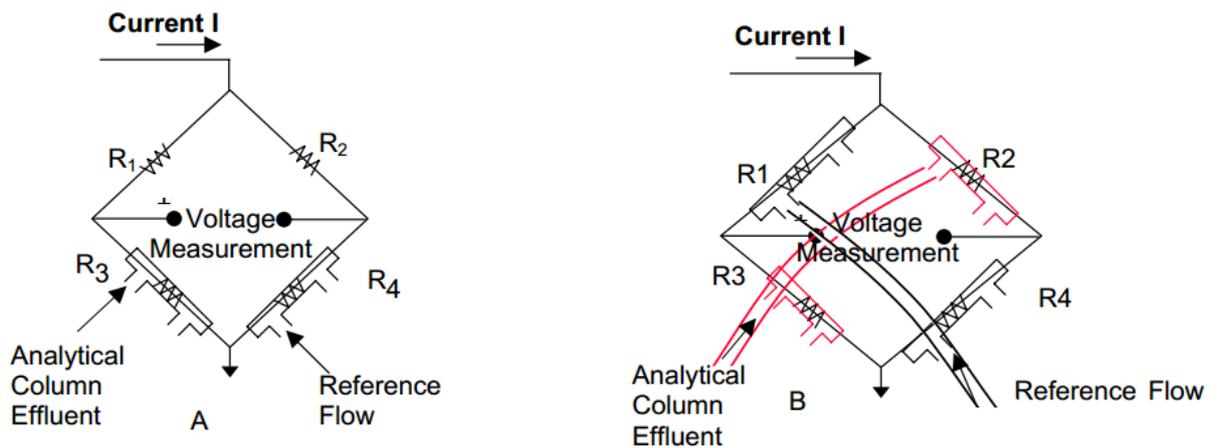


Figure 1.17 - Configuration différentielle. Avec deux demi-ponts de Wheatstone (à gauche) ou un pont complet (à droite)

Les deux architectures sont sensiblement identiques, à la différence que la seconde (B) exploite la totalité des résistances du pont et permet ainsi d'obtenir un signal utile deux fois plus important (ce qui permet *in fine* de diviser par  $\sqrt{2}$  la limite de détection du capteur comme nous les verrons par la suite), cette dernière nécessite cependant un montage fluïdique plus complexe (avec 4 dispositifs en parallèle)

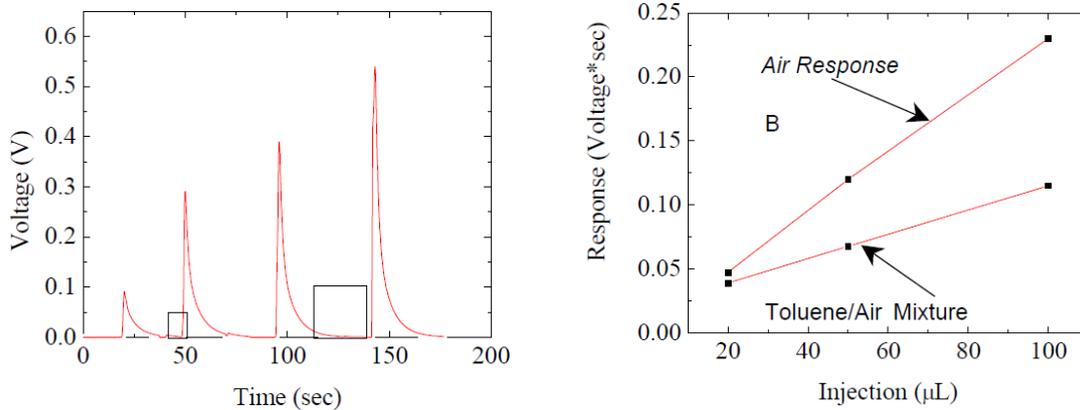


Figure 1.18 – A gauche, réponse temporelle du capteur à des injections d'air (gaz porteur hélium). A droite, réponse du capteur (air du pic) en fonction de la quantité de gaz injectée. Comparaison avec la réponse à un mélange air/toluène.

Le rapport démontre la réponse linéaire du capteur. Si les auteurs ne procèdent pas dans leur publication, à une mesure de bruit en bonne et due forme, ils annoncent cependant une limite de détection de l'ordre de 100ppm de monoxyde de carbone dans l'hélium.

Entre 2009 et 2011, une équipe de Schlumberger publie une série d'articles [22]–[26] démontrant la réalisation d'un capteur de conductivité thermique utilisant des procédés proches de ceux employés plus tôt par Sandia Labs.

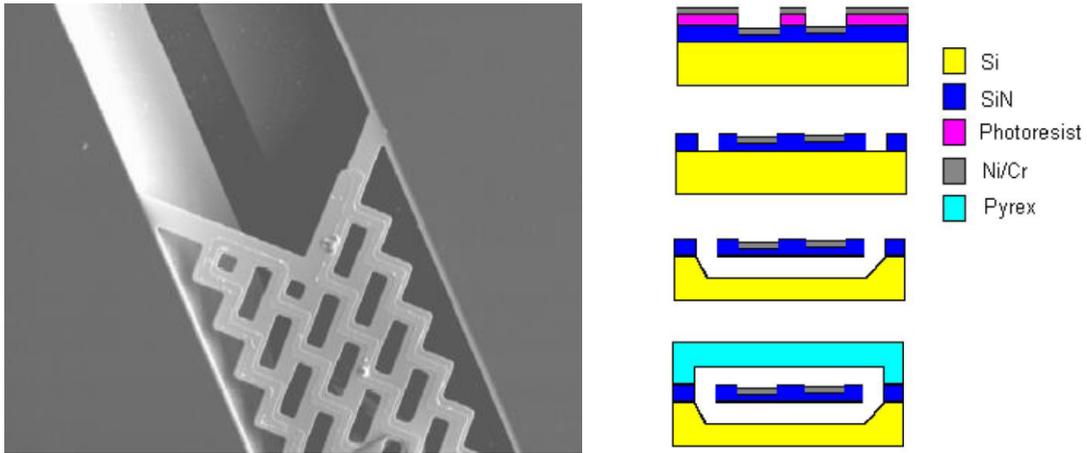


Figure 1.19 – A gauche, photographie MEB<sup>14</sup> du microTCD réalisé par Schlumberger, A droite, étapes de réalisation des dispositifs.

La membrane reste réalisée en nitrure de silicium mais le métal déposé est ici du nickel. Comme pour le dispositif en platine, une couche d'accroche en chrome est déposée entre le nitrure de silicium et le métal. Ce dispositif présente une taille inférieure à celui développé par Sandia Labs puisque le canal ne fait que 100µm de profondeur. En outre, un packaging adapté en pyrex est développé permettant le placement de la membrane dans le flux de gaz.

Le schéma électrique utilisé est identique à celui de la Figure 1.17. Les auteurs démontrent dans leurs articles, une limite de détection inférieure à 1ppm pour l'hexane.

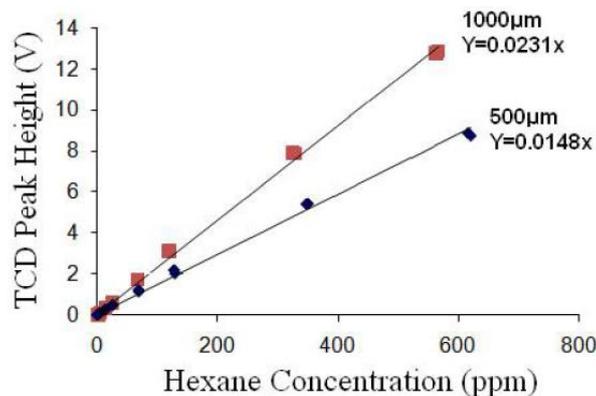


Figure 1.20 - Réponse du dispositif en fonction de la concentration d'hexane injectée (gaz porteur hélium).

Dans leur dernière publication, les auteurs s'intéressent plus particulièrement à l'importance du nombre de Knudsen dans la mise au point d'un TCD. Ce nombre, défini par le rapport entre le libre parcours des molécules de gaz et les dimensions caractéristiques de la conduction thermique s'avère avoir un impact important sur la réponse du capteur. Ce point sera étudié et

<sup>14</sup> Microscope Electronique à Balayage

discuté en détail dans les chapitres suivants et mènera notamment à la réalisation d'un capteur de pression.

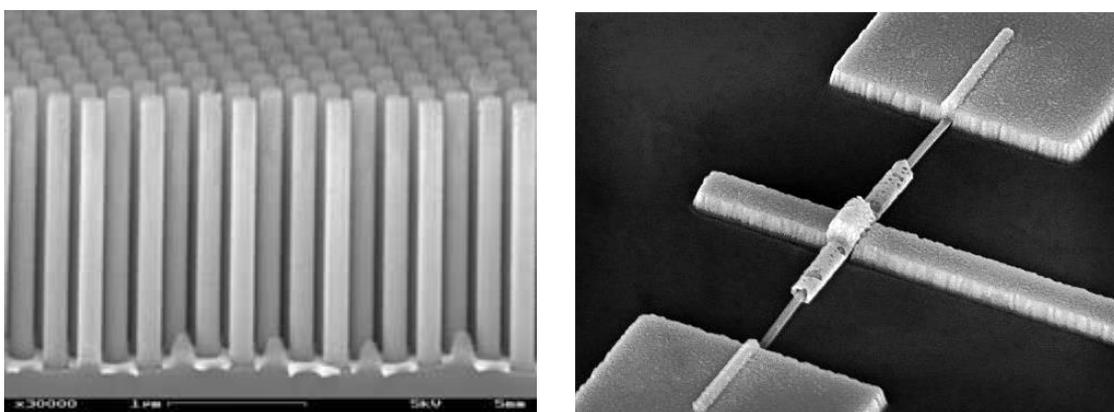
### 1.2.3 *Le nanoTCD, intérêt et principe de fonctionnement*

Dans les réalisations précédentes, la miniaturisation des dispositifs offre pour seul intérêt la réduction des coûts et de la consommation du capteur sans présenter de réelle avancée en termes de performances.

L'approche employée dans cette thèse consiste à profiter des propriétés des objets à l'échelle nanométrique afin d'augmenter la sensibilité et la limite de détection de ces capteurs. En particulier, l'utilisation de nanofils de silicium en lieu et place du classique bicouche métal/isolant offre des perspectives intéressantes qui s'appuient sur les recherches effectuées les dernières années sur les propriétés électriques et thermiques de ces nano-objets.

#### 1.2.3.1 Les nanofils de silicium, propriétés et applications

Par le terme nanofil on désigne généralement une structure linéaire dont la dimension caractéristique est inférieure au micromètre. Celle-ci peut se présenter horizontalement, posée sur un autre matériau ou sous la forme d'un pont suspendu, mais également disposé verticalement (Figure 1.21).



**Figure 1.21 – A gauche : Photographie MEB de nanofils verticaux (ou nanopillars) réalisés par Metal-Assisted Etching. A droite : Photographie MEB d'un transistor FET réalisé à partir d'un nanofil<sup>15</sup>.**

Parmi les applications commençant à apparaître et mettant en œuvre des nanofils, on peut notamment citer leur utilisation en tant que jauges piézorésistives dans les capteurs gravimétriques (i.e. capteurs inertiels, mesure de masse) [27]. La Figure 1.22 montre un exemple de résonateur NEMS (déjà présenté plus tôt dans le chapitre) formé par un cantilever en silicium disposant de deux nanojauges disposées en demi-pont de Wheatstone [28].

---

<sup>15</sup> <http://phys.org/news/2011-04-nanowire-gate-devices.html>

L'utilisation de nanofils permet, dans ce genre de structure, de concentrer les contraintes mécaniques sur une section réduite et selon un effort purement axial, et d'augmenter ainsi la réponse électrique du dispositif. Des études, dont les résultats n'ont pas toujours pu être reproduits ont par ailleurs montré un effet de piézorésistance géante dans les nanofils de silicium pouvant potentiellement mener à une sensibilité accrue [29], [30].

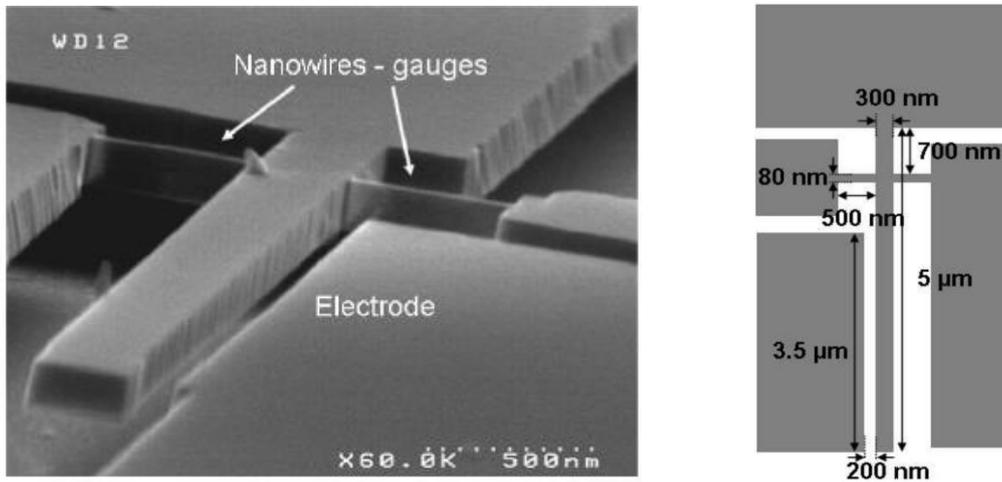


Figure 1.22 - Résonateur NEMS « crossbeam ». Les nanofils latéraux servent de jauges de contraintes pour détecter le mouvement du cantilever

Une autre application ayant généré un engouement des chercheurs ces dernières années concerne l'emploi des nanofils en tant que matériau photovoltaïque en réalisant une jonction PIN<sup>16</sup> entre le cœur du nanofil et une couche externe [31], la structure en forêt de nanofils de la cellule photovoltaïque favorisant le confinement et la conversion des photons en énergie électrique (Figure 1.23).

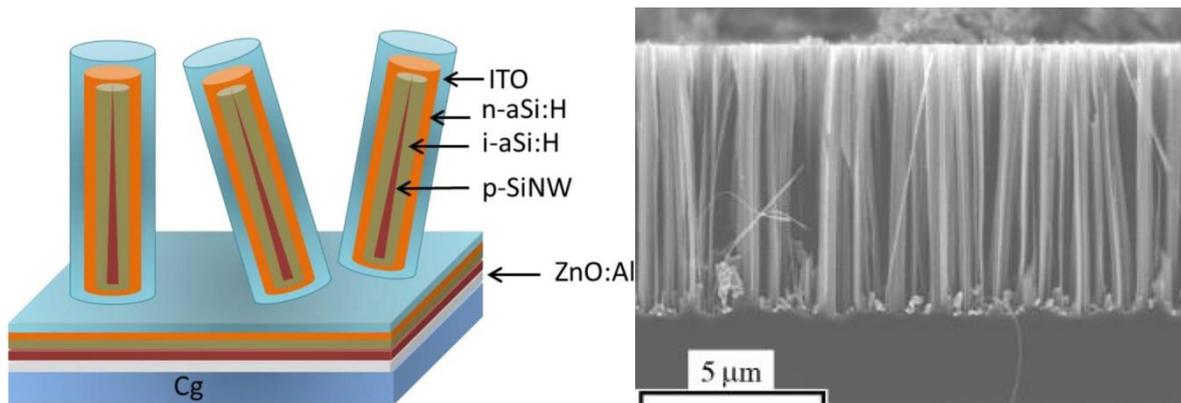


Figure 1.23 - A gauche : Principe de la jonction PIN sur un nanofil de silicium [32]. A droite : Forêt de nanofils d'une cellule photovoltaïque [33].

<sup>16</sup> Dopage P – Intrinsèque – Dopage N

Enfin, depuis le début des années 2000, de nombreuses études se sont intéressées aux propriétés thermiques dans les objets de faibles dimensions. L'étude de leur conductivité thermique en particulier a été l'objet d'un nombre croissant d'articles, ces recherches tentant de caractériser l'influence de la réduction des dimensions sur le transfert de chaleur par conduction phononique et électronique dans le matériau. Il en ressort que la diminution de la taille des objets (le plus souvent des ponts suspendus) entraîne une réduction importante de leur conductivité thermique. La Figure 1.24, issue de l'étude de Li *et al* [34] présente notamment une mesure de conductivité thermique de nanofils individuels de diamètre compris entre 115nm et 22nm sur une large gamme de température. Ces mesures montrent clairement l'effet dimensionnel qui conduit à obtenir une conductivité thermique presque 30 fois plus faible pour le nanofil de plus petite taille par rapport au matériau massif à température ambiante ( $\sim 5\text{W}/(\text{m.K})$  contre  $\sim 150\text{W}/(\text{m.K})$ ). A basse température ce rapport est encore plus important (environ 1000) les effets dimensionnels devenant prépondérants.

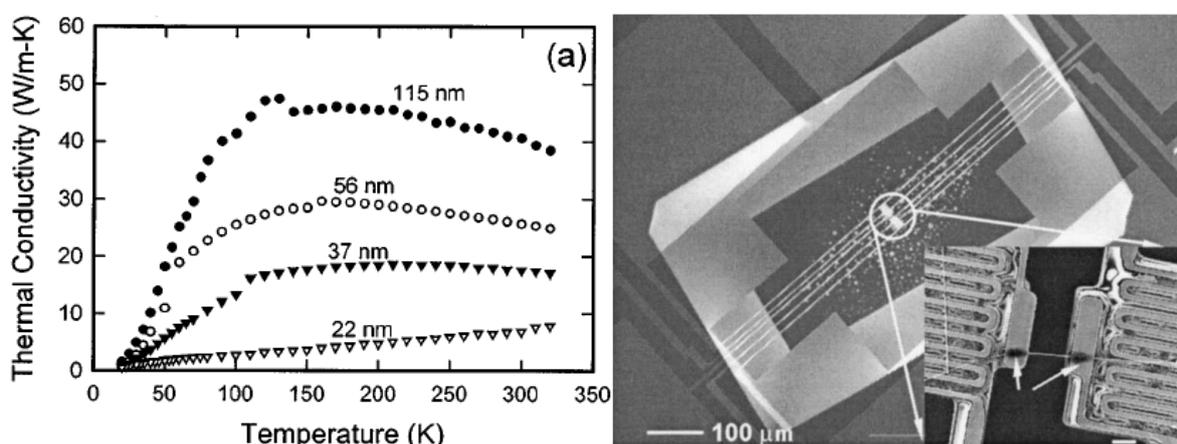


Figure 1.24 – A droite : Conductivité thermique de nanofils individuels en fonction de la température, pour différents diamètres. A droite : Photographie MEB du dispositif de mesure de conductivité thermique.

L'origine de ce phénomène sera présentée plus en détail dans le chapitre suivant ayant trait à la modélisation physique des nanofils de silicium.

Une conséquence directe de cette caractéristique est l'obtention d'un matériau présentant un coefficient thermoélectrique (i.e. coefficient Thomson) élevé le rendant intéressant pour des applications de récupération d'énergie. La Figure 1.25, issue de l'article de Boukai *et al* [35], présente un système de mesure de coefficient thermoélectrique en fonction de la température. Dans leur article, les auteurs démontrent la réalisation de nanofils dont le coefficient thermoélectrique est jusqu'à 5 fois plus élevé que dans un matériau massif.

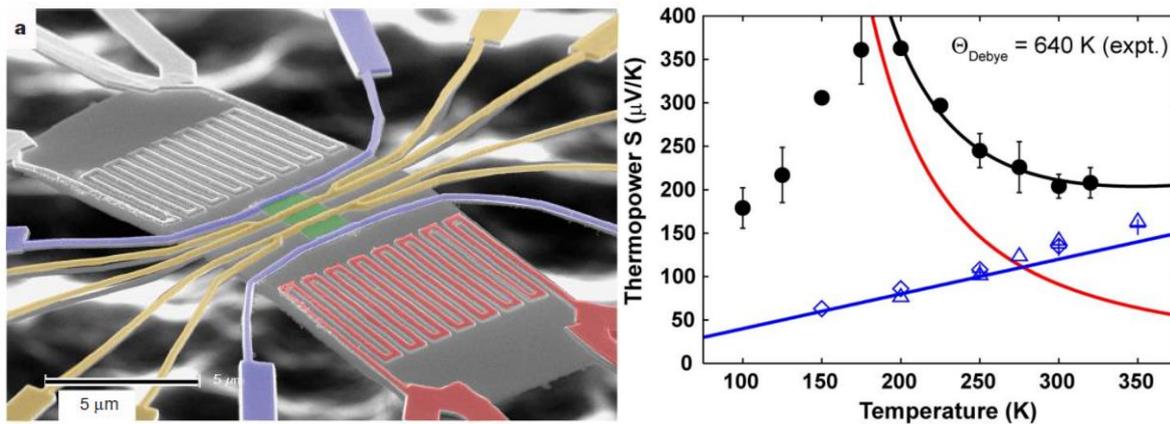


Figure 1.25 – A gauche : dispositif de mesure du coefficient thermique (réseau de nanofils en vert). A droite : mesure du coefficient thermoélectrique en fonction de la température pour le réseau de nanofil (en noir) et pour le matériau massif (en bleu)

Les nanofils démontrent ainsi leur intérêt dans ce type d'application de par leur propriété, peu commune, d'être à la fois bon conducteur électrique et mauvais conducteur thermique, cette particularité étant impossible à obtenir dans un matériau massif classique (un matériau conducteur électrique est presque toujours conducteur thermique).

### 1.2.3.2 Utilisation en tant que capteur électrothermique

Dans le cadre de la réalisation d'un TCD, cette caractéristique peut également être exploitée afin d'augmenter la sensibilité du capteur tout en simplifiant son procédé de réalisation. L'utilisation d'un métal conducteur déposé sur une couche isolante thermique est ainsi remplacée par l'emploi du silicium comme seul matériau, celui-ci étant préférentiellement dopé afin d'augmenter sa conductivité électrique et ses performances (dans le domaine des capteurs il est souvent préférable de travailler avec des faibles résistances afin de limiter le bruit et d'opérer dans des gammes de tension mesurables).

Si l'on considère un filament chaud, plus celui-ci est court, plus la chaleur s'évacue facilement à travers celui-ci plutôt qu'à travers le gaz qui l'entoure. L'emploi d'un matériau offrant une faible conductivité thermique permettant de diminuer le taux d'échanges thermiques dans le matériau par rapport aux échanges par le gaz, il devient possible de réaliser des objets de longueur réduite tout en gardant une bonne sensibilité du dispositif.

Assez peu d'exemples de capteurs électrothermiques reposant sur l'utilisation de nanofils semiconducteurs existent dans la littérature et aucun TCD à ce jour. Quelques exemples de capteurs de pression fonctionnant sur un principe analogue (en jauge Pirani) et mettant en œuvre des ponts en silicium ont en revanche été démontrés [36], [37]. Il s'agit donc dans cette thèse de démontrer la faisabilité d'un tel objet.

### 1.2.3.3 Procédés de fabrication

Il est bien évident que selon le type d'application visée, les procédés de réalisation peuvent être totalement différents. On distinguera en particulier 3 types d'approche :

- (i) L'approche ascendante (ou bottom-up)
- (ii) L'approche descendante (top-down)
- (iii) Les méthodes hybrides

L'approche ascendante consiste à partir d'éléments simples à assembler afin de former un système complexe. Cette approche est généralement préférée dans la fabrication d'objets de taille réduite qui peuvent se passer d'un contrôle externe lors de leur fabrication. Les propriétés chimiques (e.g. réaction, catalyse) des molécules et éléments ainsi que leur faculté à s'auto-assembler entre elles sont exploitées dans ces méthodes. La fabrication d'un meuble en kit relève de cette approche (quand bien même l'auto-assemblage puisse ne pas être évident).

L'approche descendante quant à elle consiste, à partir d'un système global, à transformer et façonner celui-ci au moyen de procédés contrôlés. En microélectronique, ces méthodes sont préférées pour la fabrication d'objets à grande échelle et de manière reproductible. La réalisation d'une sculpture taillée dans la pierre passe par une approche descendante.<sup>17</sup>

Enfin, les méthodes hybrides relèvent d'un mélange entre approche top-down et bottom-up afin de profiter des avantages de l'une et de l'autre.

Parmi les procédés bottom-up permettant la fabrication de nanofils semiconducteurs, le plus connu est sans doute la croissance VLS (Vapeur Liquide Solide). C'est ce procédé qui est utilisé afin de réaliser les forêts de nanofils utilisées pour les applications photovoltaïques. Son principe consiste en une réaction assistée par une catalyse dans un nucléide d'or-silicium déposé préalablement. La Figure 1.26 présente la réaction la plus classique, utilisant un gaz silane  $\text{SiCl}_4$  qui dont la réaction avec l'hydrogène est catalysée par le nucléide d'or. Le silicium produit par la réaction permet de former le fil. Le nucléide d'or reste quand à lui au sommet du fil permettant de poursuivre la réaction.

---

<sup>17</sup> Ces qualificatifs ne se cantonnent pas au domaine des microtechnologies, ni même de la construction. L'étude des mécanismes socio-économiques, l'organisation d'un management, ou la compréhension des écosystèmes peuvent également s'y référer.

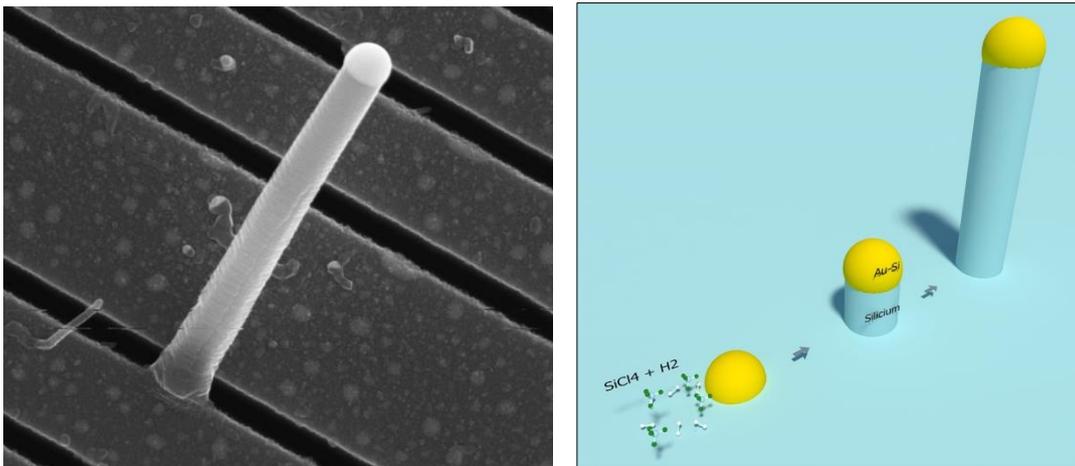


Figure 1.26 – A gauche : nanofil réalisé par catalyse VLS, le nucléide d’AuSi est visible à son extrémité<sup>18</sup>. A gauche : schéma de principe de la croissance VLS

D’autres méthodes bottom-up de synthèse de nanofils existent. On peut ainsi citer la synthèse par indentation STM<sup>19</sup> [38] ou par synthèse fluide supercritique-liquide-solide [39].

L’approche top-down pour sa part, emprunte une grande partie de ses méthodes de fabrication à l’industrie de la microélectronique. Ainsi, au premier rang des méthodes utilisées, on retrouvera les techniques classiques de lithographie (optique ou électronique) et de gravure.

La méthode consiste ainsi à partir d’un matériau disposé en couches, à venir tailler dans celui-ci à l’aide de procédés maîtrisés.

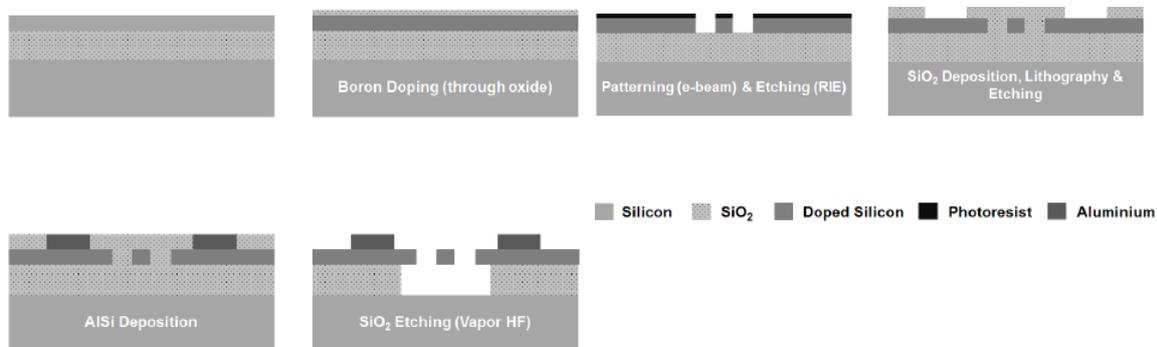


Figure 1.27 - Procédé de réalisation par lithographie standard

Le matériau de base peut être constitué d’une plaquette de silicium sur isolant (SOI). La méthode classique consiste alors, après dopage, à dessiner le motif du nanofil sur une résine photosensible par masquage de la lumière. Une fois le motif réalisé, une gravure chimique

<sup>18</sup> [http://inac.cea.fr/en/Phoce/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_visu.php?id\\_ast=291](http://inac.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=291)

<sup>19</sup> Scanning Tunneling Microscopy

(liquide ou gazeuse) permet de creuser le matériau. Enfin, une fois le nanofil réalisé, celui-ci peut être libéré en gravant sélectivement la couche d'isolant dont il est entouré.

A noter que les gammes de rayonnement utilisées en lithographie se situent généralement dans l'UV lointain (DUV<sup>20</sup>) autour de 200nm de longueur d'onde. Afin de dessiner des motifs avec une résolution inférieure à cette taille, d'autres méthodes sont nécessaires. La première et la plus évidente d'entre elle étant la diminution de la longueur d'onde employée, le recours à des rayonnements situés dans l'UV Extrême (EUV) à la frontière avec les rayons X est aujourd'hui envisagé. Ce procédé n'étant cependant pas encore totalement maîtrisé (son utilisation est prévue pour les nœuds sub-10nm en microélectronique) on lui préfère, pour des applications à échelle de production réduite, la lithographie électronique (e-beam) qui offre d'ores et déjà une résolution inférieure à 10nm.

Bien que le recours à ces méthodes puisse s'avérer nécessaire par la suite, la lithographie 193nm reste aujourd'hui utilisée dans la réalisation de motifs dont les dimensions sont bien inférieures à la longueur d'onde (elle est encore employée pour la réalisation des transistors 22nm). Les technologues ont pour cela recours à des méthodes dites de multi-patterning mettant en jeu plusieurs lithographies successives. De nombreuses techniques différentes existent, la Figure 1.28 schématise l'une d'entre elles.

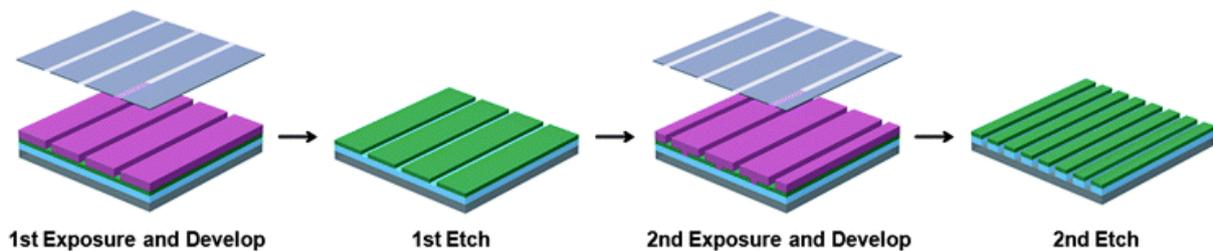


Figure 1.28 - Procédé de réalisation par double patterning [40]. Un motif de très faible taille est obtenu en réalisant deux lithographies désalignées.

La gravure du silicium par procédé RIE<sup>21</sup> générant un profil trapézoïdal, ce type de procédé reste cependant difficile à mettre en œuvre dans la fabrication de nanofils verticaux. Pour ces objets, il est possible de recourir à une gravure MAE<sup>22</sup> [41] qui repose, comme la VLS, sur une réaction de catalyse. Dans ce cas, ce n'est pas la croissance qui est catalysée, mais la gravure du silicium.

<sup>20</sup> Deep UltraViolet

<sup>21</sup> Reactive Ion Etching

<sup>22</sup> Metal Assisted Etching

## Contexte et Etat de l'Art

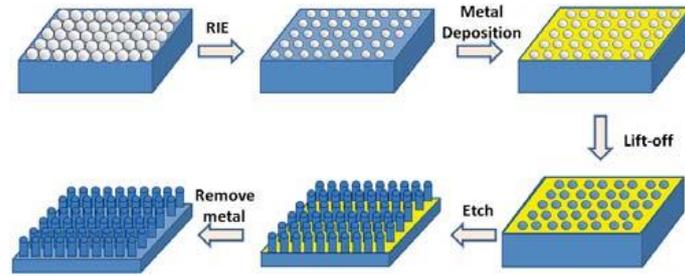


Figure 1.29 - Schéma de principe d'une gravure de nanofils par procédé MAE (Source : mit.edu)

La Figure 1.29 décrit le principe de ce procédé. Celui-ci consiste dans un premier temps à obtenir une couche métallique nanostructurée à l'aide d'étapes de photolithographie classique, de dépôt et de lift-off. Une fois le motif obtenu, la gravure est réalisée à l'aide d'un mélange d'acide fluoridrique (HF) et d'un oxydant, typiquement du peroxyde d'hydrogène (i.e. eau oxygénée). La structure en forêt de nanofils de la Figure 1.21 est réalisée à l'aide de ce procédé.

Enfin, certaines techniques qu'on peut qualifier d'hybrides permettent de profiter des avantages des deux approches, à savoir la réalisation d'objets de taille extrêmement faible tout en gardant une maîtrise des procédés de réalisation.

La Figure 1.30 montre notamment un exemple de procédé combinant une lithographie simple et l'utilisation de copolymères auto-assembleurs. Ceux-ci présentent la propriété de s'arranger naturellement selon une certaine conformation lorsqu'ils sont mélangés permettant ainsi l'obtention de motifs réguliers. L'utilisation d'une étape de lithographie afin de confiner ces polymères permet ici de maîtriser leur localisation et leur arrangement. Après retrait de l'un des deux polymères, celui restant joue le rôle de barrière de gravure.

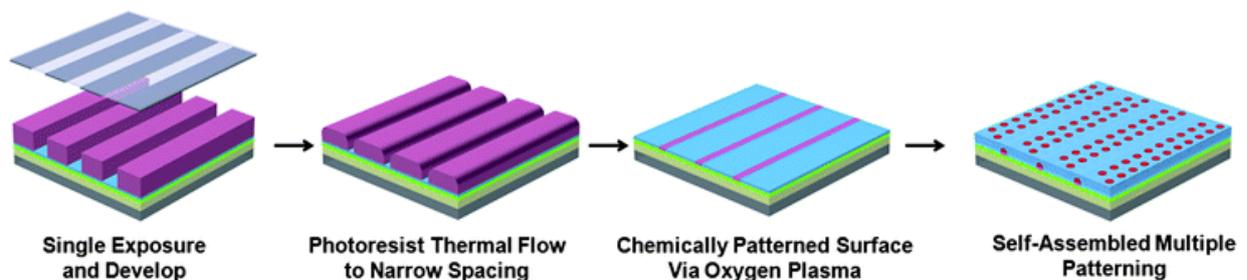


Figure 1.30 - Procédé combinant une lithographie avec l'utilisation de copolymères afin de réaliser des nanostructures

Dans le cas spécifique de la réalisation de nanostructures suspendues on peut également citer la synthèse de nanofil par combinaison lithographie/oxydation/désoxydation permettant, en partant d'un nanofil de taille importante réalisé par lithographie DUV simple, de diminuer sa taille en effectuant des cycles d'oxydation et de gravure sélective de cet oxyde [42].

### 1.2.4 Application à la réalisation d'un système d'analyse portatif

Si l'objectif de cette thèse consiste à réaliser un détecteur de gaz, celle-ci s'intègre dans un objectif d'application plus vaste visant la conception d'un système d'analyse miniaturisé complet. Le dispositif développé ambitionne de remplacer, pour les applications de terrain (e.g. contrôle de la qualité d'une eau de rivière, test sur installation industrielle), les lourds systèmes d'analyse utilisés en laboratoire.

La chaîne de détection complète est représentée sur la Figure 1.31. Celle-ci se compose, outre du détecteur de concentration (ou de masse) situé en fin de chaîne

- (i) D'un système préanalytique permettant la préconcentration des analytes ciblés
- (ii) D'une microcolonne de chromatographie en phase gazeuse

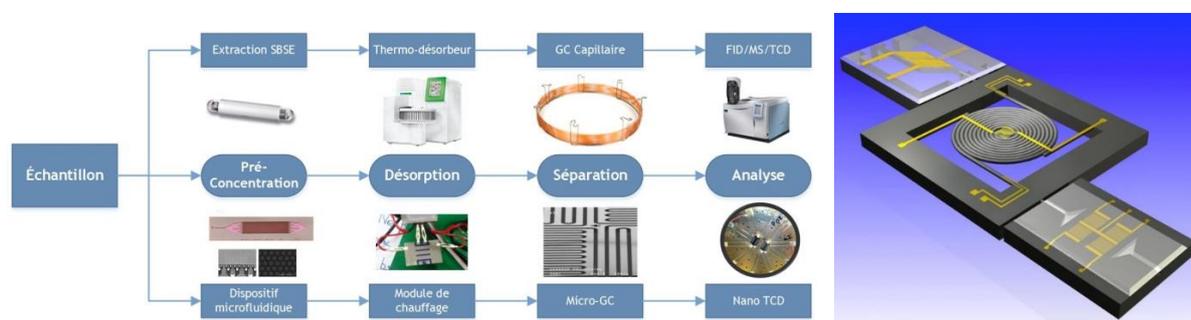


Figure 1.31 – A gauche : Chaîne d'analyse complète. Comparaison entre le système de référence et le dispositif miniaturisé. A droite : exemple de système embarquant un préconcentrateur et une microcolonne de chromatographie associées à un détecteur résistif<sup>23</sup>

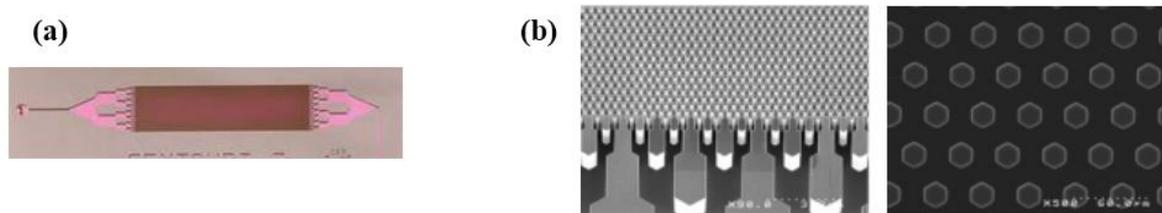
#### 1.2.4.1 Préconcentrateur

L'intérêt de la préconcentration est d'offrir au détecteur, situé en bout de chaîne, un signal chimique amplifié afin de diminuer la limite de détection du dispositif d'analyse. La préconcentration des espèces est assurée au moyen d'un dispositif microfluidique piégeant les molécules visées par adsorption sur une couche de fonctionnalisation.

Une fois la totalité des sites d'adsorption remplis, une désorption thermique permet de libérer les molécules piégées dans un temps très court et d'obtenir un signal intense.

La Figure 1.32 présente un exemple de préconcentrateur réalisé sur une puce en silicium par le LETI [43]. Le dispositif se présente sous la forme d'une cavité fluïdique contenant un grand nombre de micropiliers qui permettent d'augmenter la surface de capture. Le dispositif est ensuite fonctionnalisé à l'aide d'une couche spécifique permettant la rétention de l'espèce cible.

<sup>23</sup> <http://www.chromatographytechniques.com/articles/2012/12/mems-based-systems-enable-novel-instruments>

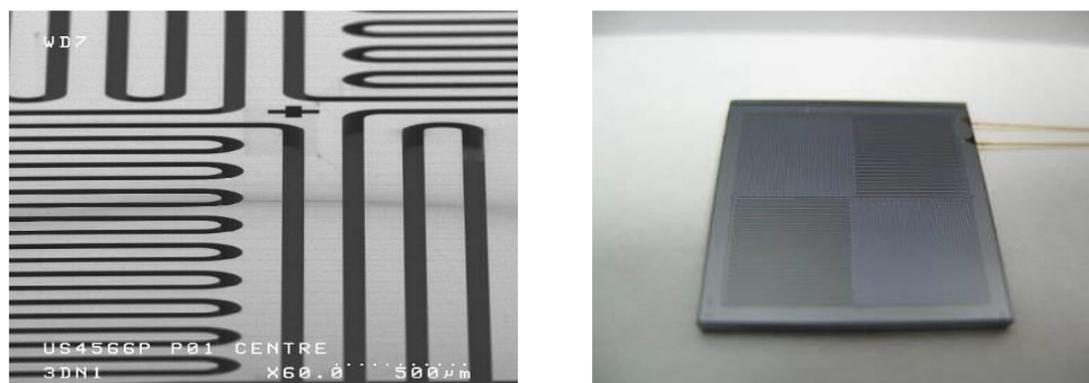


**Figure 1.32 – (a) Préconcentrateur en silicium. (b) Photographies MEB des micropiliers du préconcentrateur.**

Ce type d'élément présentant une sélectivité variable selon les espèces il est important de calibrer sa réponse afin de connaître le facteur d'amplification propre à chacune d'entre elle.

#### 1.2.4.2 microGC

Les systèmes classiques passent par l'utilisation d'une colonne de chromatographie classique dont le diamètre peut descendre jusqu'à 150 $\mu$ m. L'utilisation de microcolonnes de chromatographie permet de gagner encore en compacité du système tout en offrant un module facilement adaptable aux autres sous-ensembles fluidiques du système.



**Figure 1.33 – A gauche : photographie MEB d'une microcolonne en serpent. A droite : Photographie de la puce packagée (puce en silicium, capot en verre) [44]**

Il est à noter que chacune des parties de ce système est potentiellement réalisable à l'aide de technologies silicium permettant d'envisager la cointégration de ces différents éléments sur une même puce dans l'objectif de réaliser un « lab-on-chip » [45].

## Contexte et Etat de l'Art

## Chapitre 2 : Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

Ce chapitre a pour objectif de poser les bases du modèle comportemental du détecteur développé. Cela passe par une description détaillée des phénomènes mis en jeu dans l'excitation électrothermique d'un nanofil de silicium situé dans un environnement gazeux.

Dans une seconde partie seront abordés les phénomènes thermiques mis en jeu dans les nanostructures ; d'abord dans un nanofil de silicium, puis dans un gaz en régime de raréfaction. L'équation de la chaleur sera posée et le modèle thermique sera simplifié à l'aide d'un modèle électrique équivalent.

Enfin, les phénomènes électrothermiques seront étudiés, en particulier les liens entre température et résistivité électrique ainsi que l'effet Seebeck.

### 2.1 Prérequis à la modélisation

#### 2.1.1 Géométrie et hypothèses

Même si par la suite des structures géométriquement plus complexes seront étudiées, le modèle développé dans ce chapitre repose sur l'étude d'un nanofil simple. La structure présentée résulte des procédés de fabrication utilisés dans le cadre de la réalisation des capteurs. Ces procédés seront présentés dans le chapitre suivant.

Le système est représenté par un barreau de longueur  $L$  et de section  $S = w \times t$  ( $w$  : largeur,  $t$  : épaisseur) encastré en ses deux extrémités et suspendu, à une distance  $g$ , d'un substrat de silicium (Figure 2.1).

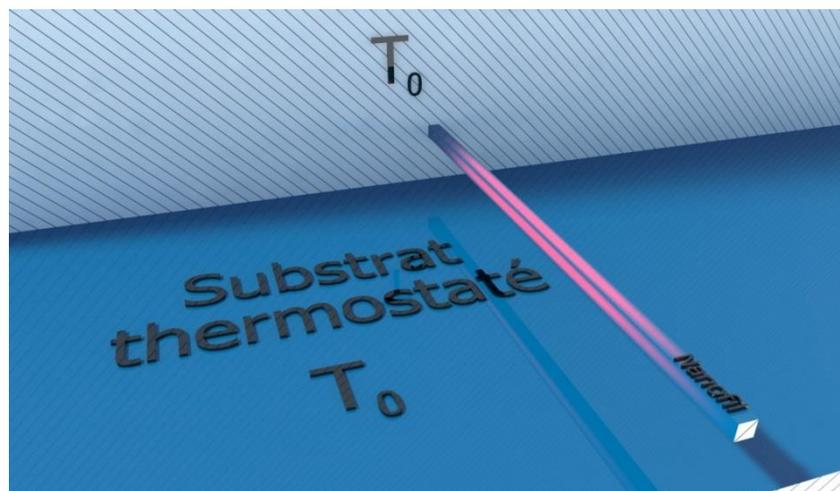


Figure 2.1 – Schéma simplifié du nanofil, les extrémités sont thermostatées (i.e. la température est fixe)

Les extrémités du barreau, ainsi que le substrat sont considérés comme thermostatés ce qui signifie que leur température est considérée comme constante et que leur capacité et conductivité thermiques sont vues comme infinies. Dit autrement, la chaleur absorbée ne provoque pas d'élévation de leur température (on parle également de puit thermique). Celle-ci est prise égale à la température ambiante (i.e. 25°C)

Si par la suite le dispositif doit être placé dans un canal microfluidique, nous supposons pour l'instant qu'aucune autre contrainte géométrique ne s'ajoute à celles définies par les extrémités du fil et le substrat.

L'environnement autour du nanofil est rempli d'un gaz soumis aux conditions normales de pression et de température<sup>24</sup>. Par la suite, différents types de gaz seront considérés dans l'étude.

D'un point de vue électrique, le barreau est traversé par un courant. Celui-ci présentant une résistance électrique, une puissance thermique est générée dans son volume par effet Joule. Le milieu gazeux est considéré isolant électrique et les interfaces gaz-solide n'ont pas de potentiel fixe, ce qui nous permet de considérer qu'aucun phénomène de force électrostatique n'intervienne.

### 2.1.2 Matériaux et modèle électrique

Bien que le barreau puisse être formé par tout matériau conducteur électrique, notre modélisation se focalisera sur l'étude du comportement d'un barreau de silicium monocristallin. Sa conductivité intrinsèque étant faible, des dopants sont insérés permettant l'addition de porteurs de charge et l'augmentation de la conductivité électrique. Celle-ci est alors donnée par l'équation (2.1).

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.1)$$

Où  $e$  est la charge de l'électron,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  respectivement la mobilité des électrons et des trous et  $n$  et  $p$  le nombre de porteurs négatifs ou positifs définis par la densité de dopants dans le matériau. La mobilité étant elle-même dépendante du niveau de dopage, la résistivité électrique du matériau ne varie pas complètement linéairement avec le nombre de dopants [46].

La Figure 2.2 représente la résistivité du silicium en fonction du nombre de dopants pour un dopage N (atomes donneurs d'électrons, tels que le phosphore) et un dopage P (atomes accepteurs d'électrons, tels que le bore). Dans le cas étudié, c'est un dopage P qui est adopté, les niveaux de dopage se situant entre  $1.10^{19}$  et  $1.10^{20}$ .

---

<sup>24</sup> Soit 25°C et 10<sup>6</sup>Pa

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

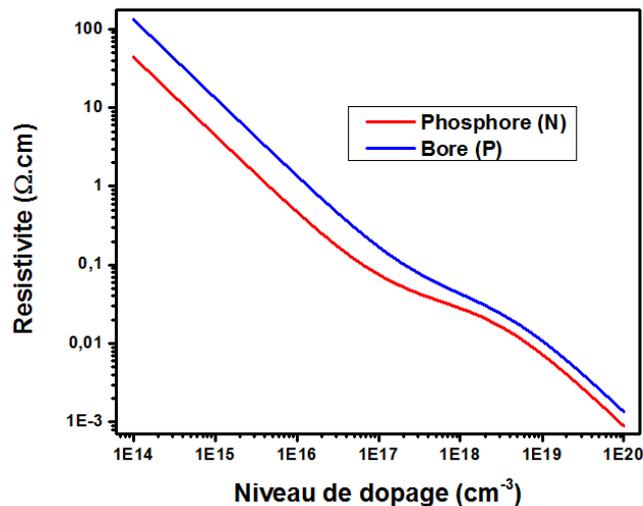


Figure 2.2 - Résistivité électrique du silicium en fonction de la densité de dopants

Trois points viendront justifier la nécessité d'utiliser un matériau faiblement résistif.

- (i) Le besoin pour le capteur développé de pouvoir travailler dans des gammes de tensions faibles, plus aisément manipulables à la fois pour sa polarisation et pour la mesure et le traitement du signal. En effet, le dispositif étant chauffé par effet Joule, la puissance générée en  $V^2/R$  impose, si l'on dispose d'un capteur très résistif, l'utilisation de fortes valeurs de tension pour pouvoir échauffer le dispositif.
- (ii) La propension des éléments faiblement résistifs et disposant d'un grand nombre de porteurs à présenter un bruit plus faible. Ce point, particulièrement important dans le cas des micro et nanostructures, sera développé plus en détail en fin de chapitre.
- (iii) L'obtention d'un matériau présentant une forte dépendance de sa résistivité à la température comme nous allons maintenant le montrer.

### 2.1.3 Coefficient thermique de résistance

Comme nous l'avons montré, la valeur de la résistivité électrique dépend notamment de la mobilité des porteurs de charges. Cette propriété caractérise la capacité qu'ont ceux-ci, à se déplacer dans le cristal sans subir de collisions. Elle est donc affectée à la fois par le type de cristal considéré mais également par le nombre de défauts présents (à ce titre, l'ajout de dopants génère des défauts dans le cristal qui font chuter la mobilité des porteurs). Enfin, les vibrations cristallines et donc la température du matériau jouent fortement sur la mobilité entraînant in fine, une dépendance de la résistivité électrique du matériau à la température.

Dans le silicium dopé, trois régimes de dépendance à la température peuvent cependant être dissociés [47] :

- (i) A basse (voir très basse) température, le régime dit de « freeze out » pour lequel l'agitation thermique des porteurs insérés par les dopants est insuffisante pour les

rendre libres. Lorsque la température diminue, leur nombre diminue et la résistivité électrique augmente. La température à partir de laquelle ce régime apparaît dépend du niveau de fermi du matériau, donc de son dopage.

- (ii) Aux températures intermédiaires : l'augmentation de la température entraîne une augmentation des interactions entre les électrons et les atomes du cristal qui tendent à diminuer la mobilité des porteurs. Le matériau voit ainsi sa résistivité électrique augmenter.
- (iii) A haute température : les porteurs intrinsèques du silicium passent dans la bande de conduction par le biais de l'agitation thermique, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du nombre de porteurs. Cette augmentation entraîne une diminution de la résistivité du matériau

Quel que soit le régime, il est possible de définir un coefficient thermique de résistivité ou TCR (pour *thermal coefficient of resistivity*), donné par l'équation (2.2).

$$\alpha = \frac{1}{\rho_e} \frac{\partial \rho_e}{\partial T} \quad (2.2)$$

Les phénomènes agissant sur la résistivité du matériau dépendant du domaine de température dans lequel il se situe, ce coefficient varie également avec la température. Afin de l'illustrer, une mesure de résistance électrique est réalisée entre 5K et 300K sur un nanofil de silicium. Afin d'éviter tout phénomène d'auto-échauffement qui viendrait fausser l'estimation de la valeur de la température au sein du dispositif, la mesure est réalisée à l'aide d'un courant faible – de 10 $\mu$ A – sur un nanofil de section importante (250nm par 500nm), générant une élévation de température moyenne inférieure à 1°C.

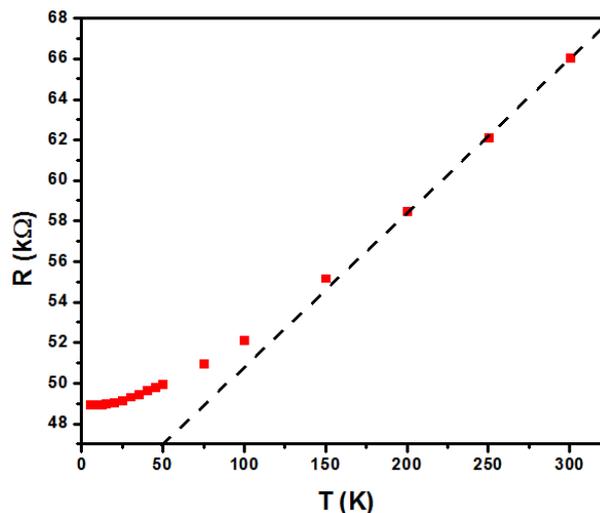


Figure 2.3 - Résistance électrique d'un nanofil de silicium entre 5K et 300K

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

Si la résistance électrique semble présenter une variation linéaire avec la température au-delà de 150K, une diminution progressive de la pente peut être observée dans les basses températures. On note cependant qu'à basse température, la résistance n'augmente pas. Le semiconducteur étant fortement dopé ( $10^{20}$ ) sa température de freeze out est probablement inférieure 4K ce qui nous empêche de voir apparaître ce régime.

En reprenant l'équation définissant le TCR, nous pouvons calculer sa valeur en interpolant linéairement la valeur de la résistance électrique.

$$\alpha\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{1}{R\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)} \frac{R(T_1) - R(T_2)}{T_1 - T_2} \quad (2.3)$$

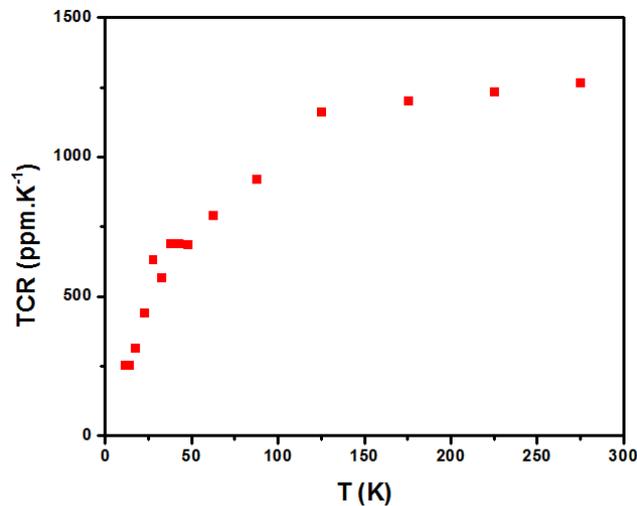


Figure 2.4 - Coefficient thermique de résistance en fonction de la température entre 5K et 300K

Le TCR présente ainsi une valeur très faible dans le domaine des basses températures et tend vers une valeur relativement stable à haute température.

Une seconde mesure de résistance est réalisée à plus haute température sur un dispositif différent mais de dopage équivalent. Une rampe de température allant de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $150^{\circ}\text{C}$  est appliquée au dispositif tandis que la résistance est mesurée. Les courbes  $R(T)$  et  $\text{TCR}(T)$  peuvent ensuite être tracées (Figure 2.5).

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

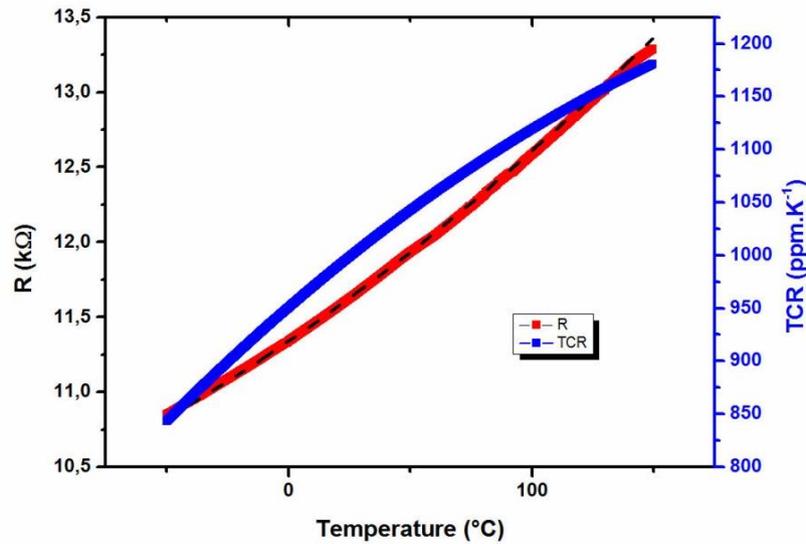


Figure 2.5 - Résistance mesurée (en rouge), fit polynomial (en traits noirs) et coefficient thermique de résistance (en bleu) en fonction de la température.

A haute température, la mesure fait ainsi apparaître un TCR augmentant linéairement. Par la suite, dans le cadre de nos observations autour de la température ambiante, celui-ci sera donc décrit par l'équation (2.4).

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T \quad (2.4)$$

Dans le cas de faibles variations de température imposées à nos dispositifs, sa valeur pourra ainsi être prise constante afin de simplifier les calculs. En revanche, comme nous le présenterons par la suite, l'utilisation d'un matériau à fort TCR entraîne, dans le cas de fortes élévations de température, des non-linéarités qui peuvent fausser les modèles ou entraîner une mauvaise estimation de la température dans le milieu.

C'est en effet par le biais de ce coefficient que la température du dispositif pourra être déterminée par la suite. En reprenant la définition du TCR, nous pouvons calculer la valeur de la résistance en intégrant la résistivité sur la longueur du barreau. Ainsi nous pouvons écrire :

$$R = \int_0^L \frac{\rho_0(1 + \alpha \Delta T(x)) dx}{S} = R_0 + \int_0^L \frac{\rho_0 \alpha \Delta T(x) dx}{S} \quad (2.5)$$

Si l'on considère à présent des variations de températures faibles, le TCR peut être pris constant et la valeur de la résistance s'écrit simplement :

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

$$R = R_0 + R_0 \alpha \int_0^L \frac{\Delta T(x) dx}{L} = R_0 (1 + \alpha \Delta T_{moy}) \quad (2.6)$$

La mesure de la résistance nous donne ainsi accès à la valeur de la température moyenne dans le barreau ( $\Delta T_{moy}$ ). Cette affirmation sera cependant remise en question dans le cas de variations importantes de la température, ce qui sera présenté par la suite dans le cadre de l'étude des non-linéarités.

## 2.2 Modélisation thermique

Cette partie a pour objectif de détailler les mécanismes de création et transfert de chaleur dans les structures nanométriques. La diminution des dimensions entraînant une modification des propriétés thermiques à ces échelles, il est nécessaire de les comprendre afin de les prendre en compte dans l'établissement d'un modèle.

En particulier, dans les nanofils de silicium, la propagation de la chaleur devient largement impactée par les dimensions. Ces effets ont été largement étudiés ces dernières années dans des gammes de température et pour des types de structures variés [34], [48].

Dans un second registre, la propagation de chaleur dans un gap nanométrique subit, selon les conditions thermodynamiques, des modifications. Une nouvelle fois, les dimensions jouent un rôle prépondérant dans ces mécanismes et nous nous attacherons à caractériser ces effets.

### 2.2.1 *Élévation de la température d'un corps et chaleur spécifique*

La température d'un corps est caractéristique du degré d'agitation thermique des particules qui le composent. Cette agitation peut être liée au mouvement des atomes et des molécules selon les degrés de libertés qui leur sont offerts, mais également à l'agitation des électrons.

La notion de chaleur spécifique massique est définie comme étant le rapport entre les variations d'énergie interne  $U$  du système et ses variations de température. Cette valeur est généralement donnée à volume constant et vaut :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.7)$$

Dans le milieu solide, deux mécanismes d'agitation thermique contribuent à la chaleur spécifique : l'agitation électronique et les vibrations cristallines

#### Agitation électronique

La chaleur spécifique électronique peut être calculée en considérant un gaz d'électrons dont les énergies suivent la statistique de Fermi-Dirac. Lorsque la température du système est faible devant la température de Fermi<sup>25</sup> (i.e.  $\ll \frac{E_F}{k_b}$ ) son expression est alors donnée par l'équation (2.8)

---

<sup>25</sup> Celle-ci est en général de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de °C

$$C_e = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_b^2 T \quad (2.8)$$

Où  $D(E_F)$  est la densité d'état des électrons.

### Vibrations cristallines

Le second mode d'agitation concerne le mouvement des atomes du cristal autour de leur position d'équilibre, ces vibrations pouvant être décomposées en une somme continue de vibrations élémentaires.

En partant de la mécanique classique, Dulong et Petit ont en premier, posé le calcul de la chaleur spécifique vibrationnelle d'un cristal. En faisant l'approximation d'un mouvement faible des atomes autour de leur position d'équilibre, leur modèle mène à une chaleur spécifique invariante selon la température et dont la valeur se rapproche de celle mesurée dans les solides à température ambiante. Cependant, il ne parvient pas à décrire sa diminution dans le domaine des basses températures.

$$C = 3nR \quad (2.9)$$

Où  $n$  est le nombre de moles dans le cristal et  $R$  la constante des gaz parfaits<sup>26</sup>

Ce n'est qu'avec la théorie quantique et le modèle développé par Einstein, qu'une description plus réaliste est développée. Afin de décrire les mécanismes mis en jeu, la notion de phonon, quasi-particule issue de la quantification de l'équation de vibration du cristal, est alors introduite par analogie avec le photon pour les ondes électromagnétiques (Figure 2.6). Il apporte une description corpusculaire aux phénomènes vibratoires dans les cristaux simplifiant la compréhension de certains phénomènes, en particulier les interactions entre les vibrations du réseau et les autres particules (e.g. avec les électrons pour expliquer le TCR) [49].

---

<sup>26</sup> La masse molaire ainsi que la constante des gaz parfaits, n'étaient pas définies à l'époque. L'expression donnée ici est donc une traduction moderne de la loi suggérée par Dulong et Petit.

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

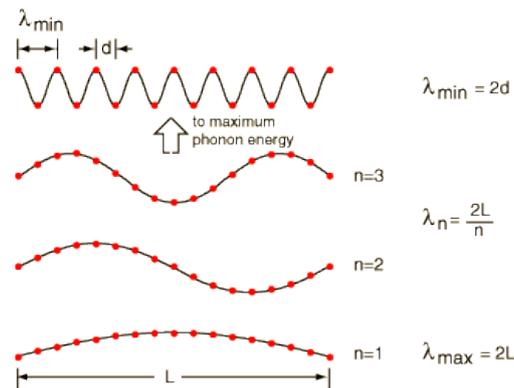


Figure 2.6 - Représentation schématique de l'équivalence entre une vibration transversale et la longueur d'onde correspondant au phonon associé<sup>27</sup>

Ce modèle repris par la suite par Debye, mène à une expression plus complexe de la capacité thermique d'un cristal [50].

$$C_V(T) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_b^4 T^3}{\hbar^3 v_s^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.10)$$

Où  $v_s$  est la vitesse du son. Il introduit à cette occasion la notion de température de Debye du matériau  $T_D$  à laquelle est associée une pulsation  $\omega_D$  :

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \quad (2.11)$$

Il est important de noter que la chaleur spécifique phononique dépend des paramètres physiques des matériaux. Ainsi, la chaleur spécifique phononique est liée à la vitesse du son dans le milieu considéré ainsi qu'au paramètre de maille (par le biais de la température de Debye). Le Tableau 2.1 donne la valeur de la chaleur spécifique (totale) de quelques matériaux.

Tableau 2.1 - Chaleur spécifique massique de quelques matériaux à température ambiante

| Matériau                                  | Bois | Béton | Acier | Silicium | Or  | Cuivre | Diamant |
|---|------|-------|-------|----------|-----|--------|---------|
| $c (25^\circ\text{C}) (J.kg^{-1}.K^{-1})$ | 1700 | 880   | 490   | 700      | 129 | 385    | 515     |

On notera également que, si la chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la température, la chaleur spécifique phononique est proportionnelle à son cube (lorsque  $T \ll T_D$ ).

<sup>27</sup> Source : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/phonon.html>

Il en ressort qu'à température ambiante, c'est la chaleur spécifique phononique qui domine tandis que la chaleur spécifique électronique devient importante (en proportion) dans le domaine des basses températures.

### 2.2.2 Modes de transfert thermique

Dans le système considéré (décrit dans 1.1), l'établissement de l'équation thermique du système passe par la description des différents modes de transfert de la chaleur au sein de celui-ci. Quatre mécanismes principaux sont à prendre en compte :

- (i) La conduction dans le solide : le transfert d'énergie de proche en proche entre les atomes du cristal ou par les électrons du milieu.
- (ii) La conduction par le gaz : analogue à la conduction dans le solide, elle correspond au transfert d'énergie cinétique par les molécules du gaz.
- (iii) La convection : le transfert de chaleur par déplacement macroscopique du gaz chargé de chaleur.
- (iv) Le rayonnement : la perte d'énergie par émission électromagnétique (notamment infrarouge).

Comme nous allons à présent le voir, les deux derniers mécanismes présentés peuvent être mis de côté dans la suite de l'étude, l'aspect nanométrique du problème tendant à limiter leur influence.

#### 2.2.2.1 Conduction par le solide

Les transferts de chaleur par conduction dans un solide, s'effectuent principalement<sup>28</sup> par transmission de l'énergie d'agitation thermique d'un atome à ses voisins. Ce mode de transfert est décrit par la loi de Fourier (eq. (2.12))

$$\vec{q} = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad (2.12)$$

Dans laquelle  $\vec{q}$  est le flux de chaleur et  $\kappa$  la conductivité thermique du matériau considéré. Le signe négatif indique que le flux de chaleur se fait des zones chaudes vers les zones froides. Celle-ci dépend de la température du solide et peut varier sur une gamme très importante selon que le matériau soit isolant ou conducteur (Tableau 2.2).

---

<sup>28</sup> La conduction peut également se faire par le biais des porteurs de charge (voir suite)

Tableau 2.2 - Conductivité thermique de quelques solides <sup>29</sup>

| Matériau   | Bois | Béton | Acier | Silicium | Or  | Cuivre | Diamant |
|--|------|-------|-------|----------|-----|--------|---------|
| $\kappa (25^{\circ}\text{C}) \left( \frac{\text{W}}{\text{m.K}} \right)$ | 0,12 | 1,75  | 52    | 150      | 318 | 401    | 5000    |

Il est intéressant de noter que plus un matériau présente un arrangement compact, plus celui-ci est bon conducteur thermique (l'énergie est transmise plus facilement d'un atome vers ses voisins). Par ailleurs, les matériaux qui sont de bons conducteurs électriques, tels que l'or et le cuivre, présentent également une conductivité thermique élevée (d'après la loi de Wiedemann-Franz [49]).

La conductivité thermique du silicium est ici donnée à  $150 \frac{\text{W}}{\text{m.K}}$ . Comme cela a été abordé dans le chapitre précédent, cette valeur correspond à un matériau massif et s'avère être modifiée de manière importante dans les nanostructures. Ce phénomène, ainsi que les mécanismes de conduction dans les solides sont décrits plus en détail ultérieurement.

#### 2.2.2.2 Conduction par un gaz

La conduction thermique dans le milieu gazeux est proche de la conduction dans le solide. Dans ce mécanisme, la chaleur est transférée par échange d'énergie cinétique lors de collisions entre les molécules du gaz. Ce mode de transfert obéit également à la loi de Fourier.

De la même manière que pour les solides, la conductivité thermique dépend de la température et du type de gaz (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 - Conductivité thermique de quelques gaz

| Gaz   | Hydrogène | Hélium | Air | Argon | Benzène |
|---|-----------|--------|-----|-------|---------|
| $\kappa (25^{\circ}\text{C}) \left( \frac{\text{mW}}{\text{m.K}} \right)$ | 169       | 142    | 24  | 16    | 16      |

La conductivité thermique des gaz étant notamment liée à la taille des molécules qui le composent, les petites molécules telles que l'hydrogène et l'hélium se présentent comme de bons conducteurs thermiques tandis que les composés plus lourds présentent une conductivité thermique plus faible. L'immense majorité des gaz lourds (plus lourds que O<sub>2</sub>) présente une conductivité thermique inférieure à  $20 \frac{\text{mW}}{\text{m.K}}$ . C'est cette spécificité de l'hélium et de l'hydrogène, qui présentent tous deux un fort contraste de conductivité thermique avec le reste des espèces gazeuses, qui les rend particulièrement intéressants à utiliser en gaz porteur dans le cadre de la réalisation d'un capteur de gaz.

<sup>29</sup> [http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d\\_429.html](http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html)

Une nouvelle fois, les valeurs données dans ce tableau sont données pour les conditions normales de pression et de température, et en considérant un milieu de propagation non contraint géométriquement. Comme nous le montrerons par la suite, dans des milieux présentant des contraintes dimensionnelles du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules, ces propriétés sont grandement affectées et devront être prises en compte dans l'établissement du modèle.

### 2.2.2.3 Convection

Les transferts de chaleur par convection s'apparentent à un transfert d'énergie par déplacement macroscopique du gaz ayant absorbé cette chaleur. Elle peut intervenir dans deux situations :

- (i) De manière naturelle : lorsqu'une masse de gaz est plus chaude, sa densité est plus faible. La poussée d'Archimède tend alors à la faire remonter. Ce mode de transfert intervient ainsi dans tout environnement soumis à la gravité.
- (ii) De manière forcée, lorsqu'un déplacement du gaz est imposé par un élément extérieur (pompe, ventilateur)

Dans le système détaillé ici, la structure est située dans une veine fluidique et un flux gazeux est imposé. Les deux phénomènes doivent donc être pris en compte.

Le flux par convection naturelle, en Watt, est donné par l'expression

$$\dot{q}_{conv} = hS\Delta T \quad (2.13)$$

Où  $S$  est la surface d'échange convectifs,  $\Delta T$  la différence de température entre l'élément chaud et le fluide et  $h$  le coefficient d'échange convectif. Pour un gaz, à température ambiante et pression atmosphérique, ce coefficient, qui peut être calculé analytiquement<sup>30</sup>, est compris<sup>31</sup> entre 5 et 37  $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Le flux en convection forcée dépend quant à lui de la vitesse du gaz et donc du type d'écoulement considéré. Dans le système développé ici, l'hypothèse est faite d'un écoulement de Poiseuille (i.e. laminaire, vitesse du fluide nulle sur les parois). Le barreau étant situé proche de l'une des parois du canal fluidique, on peut d'ores et déjà s'attendre à ce que le déplacement de chaleur convectif soit faible. Celui-ci peut néanmoins apparaître pour la chaleur ayant diffusé (par conduction) jusque dans les zones où la vitesse du fluide est importante.

---

<sup>30</sup>[http://www.brighthubengineering.com/hvac/92660-natural-convection-heat-transfer-coefficient-estimation-calculations/#imgn\\_1](http://www.brighthubengineering.com/hvac/92660-natural-convection-heat-transfer-coefficient-estimation-calculations/#imgn_1)

<sup>31</sup> <http://www.thermopedia.com/content/841/>

L'influence de la convection peut être évaluée en observant la couche limite thermique qui est l'isotherme définie par l'équation (2.14). Son tracé délimite la couche contenant 99% de la variation de température entre l'objet soumis à la convection et la température de référence du fluide.<sup>32</sup>

$$T_{lim} = \frac{1}{100} (T_{paroi} - T_0) + T_0 \quad (2.14)$$

Où  $T_{paroi}$  est la température de la paroi soumise à la convection et  $T_0$  la température du fluide.

Un modèle multiphysique 2D est réalisé sous COMSOL afin d'observer le phénomène de décrochage de la couche limite. Celui-ci couple une simulation fluide supposant un écoulement laminaire (hypothèse généralement prise dans tout dispositif microfluidique) autour d'une section du nanofil présentant une source de puissance. Les paramètres de la simulation sont indiqués dans le tableau suivant.

**Tableau 2.4 - Paramètres de simulation fluide**

| Paramètre                             | Valeur   |
|---------------------------------------|--|
| Section nanofil                       | $250 \times 250 \text{ nm}^2$                            |
| Gap de conduction thermique           | $1 \text{ }\mu\text{m}$                                  |
| Conductivité thermique gaz (air)      | $24 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  |
| Conductivité thermique gaz (hélium)   | $140 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Hauteur du canal                      | $100 \text{ }\mu\text{m}$                                |
| Longueur du canal                     | $1 \text{ mm}$   |
| Vitesse du fluide (moyenne)           | $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$                        |
| Température de référence              | $293,15 \text{ K}$                                       |
| Source de chaleur (valeur arbitraire) | $10^{14} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$                  |

<sup>32</sup><http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/modelisation-mecanique-42400210/mecanique-des-fluides-a1870/couche-limite-a1870niv10007.html>

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

La simulation permet dans un premier temps d'observer l'écoulement du fluide dans le canal.

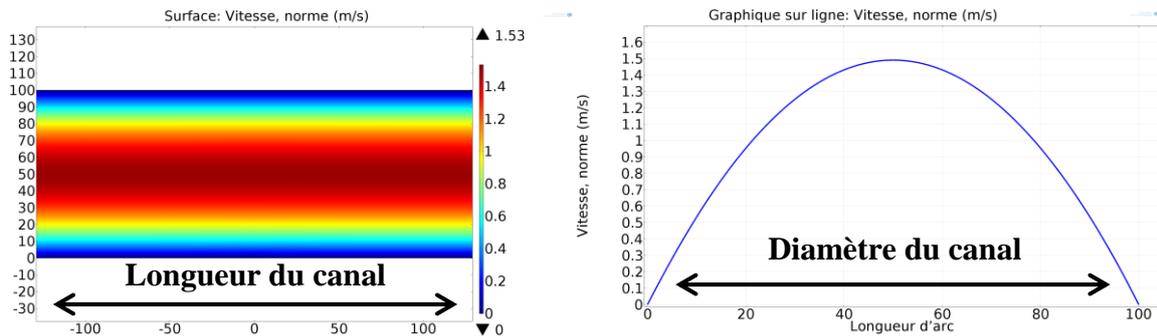


Figure 2.7 - Norme de la vitesse dans le canal fluide. Représentation 2D (à gauche) et profil sur une section (à droite).

Celui-ci correspond bien à un écoulement de Poiseuille (une condition de vitesse nulle aux parois est imposée) présentant un profil de vitesse parabolique.

En couplant cette simulation avec une étude thermique, il est alors possible d'observer la convection de la chaleur par le gaz. La simulation est réalisée dans le cas de l'air et de l'hélium et la couche limite thermique est tracée.

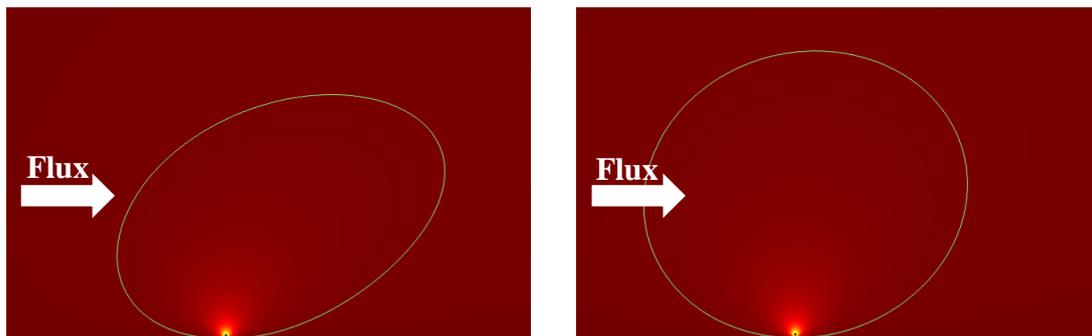


Figure 2.8 - Couche limite thermique autour d'un nanofil soumis à une convection forcée (modèle FEM) dans l'air (à gauche) et dans l'hélium (à droite)

Dans le cas de l'air, le gaz étant faiblement conducteur thermique, la convection par le fluide est observable et la couche limite présente un léger décrochage (Figure 2.8). Dans le cas de l'hélium en revanche, le gaz étant fortement conducteur, la couche limite présente une forme quasi symétrique par rapport au nanofil.

En augmentant la vitesse du fluide, il est possible d'observer le décrochage progressif de la couche limite qui traduit l'augmentation des pertes par convection par rapport aux pertes par conduction (Figure 2.9).

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

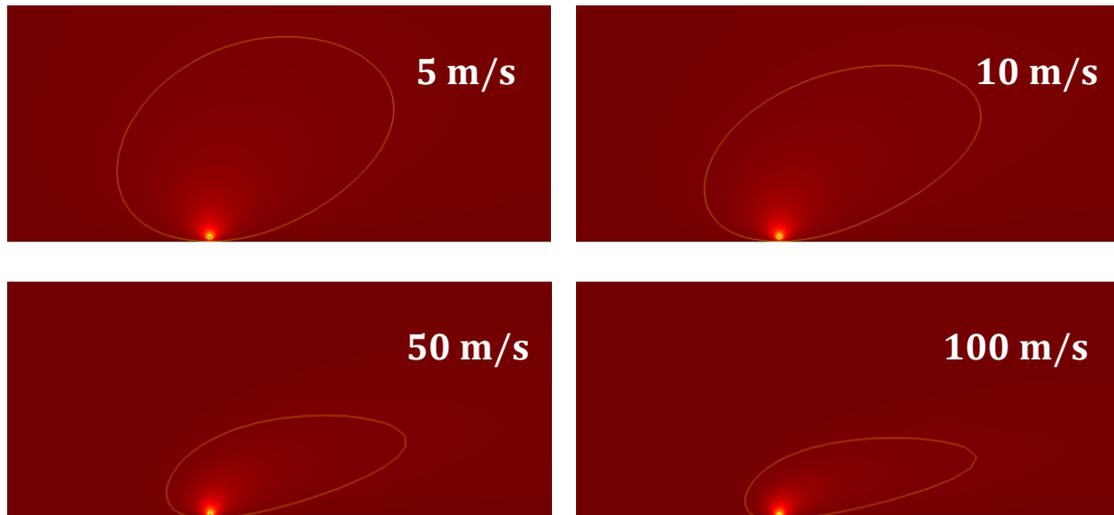


Figure 2.9 - Simulation FEM de la couche limite thermique pour différentes vitesses du gaz (hélium)

Il est également possible de se rendre compte du phénomène en observant la température du nanofil en fonction de la vitesse du gaz (Figure 2.10). Dans ce cas la simulation montre clairement que, même à forte vitesse (100m/s), la convection ne joue qu'un rôle très faible sur les pertes thermiques (moins de 1% de variation de température lorsque la vitesse est de 100m/s)<sup>33</sup>.

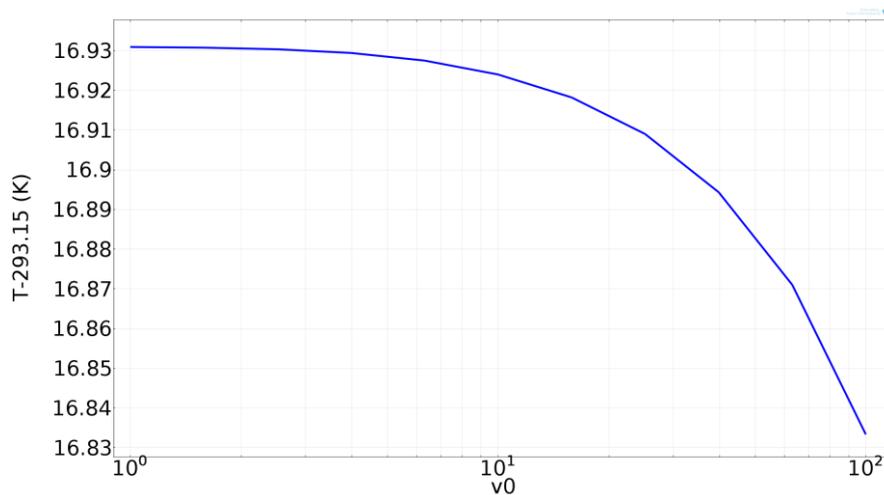


Figure 2.10 - Elévation de température moyenne sur la section du nanofil en fonction de la vitesse du gaz (hélium)

Ces quelques simulations nous permettent donc de conclure sur l'influence très réduite de la convection forcée dans le système étudié ce qui nous permettra de négliger son calcul dans la suite de l'étude puis dans le dimensionnement des capteurs.

<sup>33</sup> En pratique, la vitesse du fluide dans le canal n'excédera pas 1m/s.

2.2.2.4 Rayonnement

Ce dernier mode de transfert repose sur l'émission d'énergie électromagnétique du barreau. Sa valeur, en Watt, dépend également des caractéristiques du matériau et est donnée par l'expression.

$$\dot{q}_{ray} = eS\sigma T^4 \quad (2.15)$$

Où  $e$  est l'émissivité du matériau,  $S$  la surface rayonnante,  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann et  $T$  la température du solide.

L'émissivité d'un matériau est définie comme le rapport entre la puissance émise par ce matériau et la puissance émise par un corps noir à la même température. La forme du spectre d'émission du silicium différant de celle du corps noir, l'émissivité du matériau n'est pas constante avec la longueur d'onde (Figure 2.11). Celle-ci dépendant par ailleurs de nombreux paramètres qui n'ont pas été étudiés ici, nous nous contenterons de borner la valeur des pertes par rayonnement en supposant une émissivité de 1.

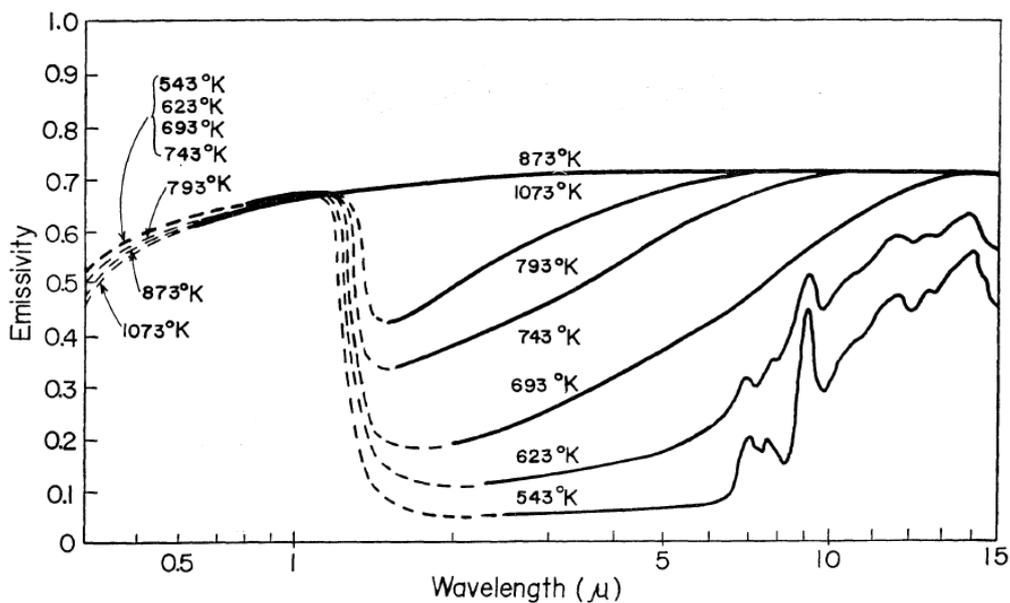


Figure 2.11 - Emissivité du silicium en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures [51]

Il est important de noter que les mécanismes de convection et de rayonnement sont proportionnels à la surface du solide. Les mécanismes de conduction, par le gaz et le solide, correspondent à un flux dépendant de la surface, mais également de la distance d'échanges. Par conséquent, à proportion constante entre les différentes dimensions du système, les lois d'échelles entraînent, dans les micro- et nanostructures une prépondérance des phénomènes de conduction par rapport aux phénomènes de convection et de rayonnement.

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

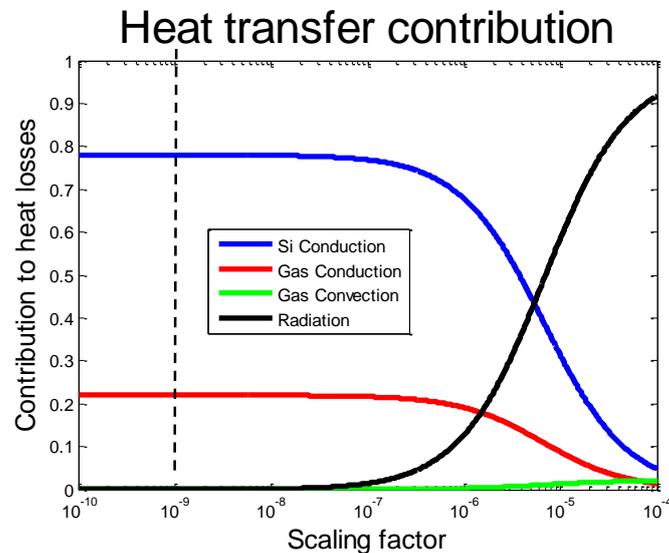
**Tableau 2.5 - Résumé des équations régissant les différents modes de transfert thermique et influence du facteur d'échelle  $f$**

| Mode de transfert    | Equation                   | Facteur d'échelle |
|----------------------|----------------------------|-------------------|
| Conduction           | $Tkl^2/g$                  | $f$               |
| Convection naturelle | $2l^2Th_t$                 | $f^2$             |
| Rayonnement          | $2l^2T^4\varepsilon\sigma$ | $f^2$             |

La Figure 2.12 représente, dans le cas du système étudié, la proportion des différents modes de transfert (hormis la convection forcée) dans le bilan de pertes global en fonction de la température. Les valeurs prises par les constantes sont données dans le Tableau 2.6

**Tableau 2.6 - Dimensions géométriques et valeurs des différentes constantes associées aux modes de dissipation thermique**

| Paramètre  | Symbole       | Valeur  |
|--|---------------|---|
| Longueur   | $L$           | $10^3 f \text{ (m)}$                                    |
| Section  | $wt$          | $250 \times 250 f^2 \text{ (m)}$                        |
| Conductivité thermique matériau (silicium) <sup>34</sup> | $\kappa_{Si}$ | $80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  |
| Conductivité thermique gaz (air)                         | $\kappa_g$    | $24 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Coefficient de transfert convectif                       | $h$           | $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$   |
| Emissivité du matériau (silicium)                        | $e$           | 1   |



**Figure 2.12 - Proportion des différents modes de transfert thermique en fonction du facteur d'échelle. Le dispositif étudié est indiqué par le trait en pointillé.**

<sup>34</sup> La valeur donnée ne correspond pas à celle d'un matériau massif, mais à celle mesurée pour les nanofils étudiés (voir plus loin).

Les pertes par convection et rayonnement pouvant être négligées sur une large gamme de température, nous les supposons nulles pour nous attacher par la suite à décrire plus en détail les modes de transferts par conduction.

### 2.2.3 Equation de la chaleur en présence d'un gaz

Les différentes sources de dissipation de la chaleur étant déterminées, en ne tenant compte que des mécanismes de transfert par conduction, nous pouvons à présent poser l'équation de la chaleur qui régit l'élévation de température dans le nanofil.

En supposant un barreau thermostaté à ses extrémités, la loi de conservation de l'énergie nous permet d'écrire :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (2.16)$$

Où  $U$  est l'énergie interne du barreau, et  $\Phi$  le flux de chaleur à travers celui-ci.

Ainsi, en combinant l'équation (2.16) avec la loi de Fourier et la définition de la chaleur spécifique ( $dU = CdT$ ), on obtient:

$$c\rho \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \kappa_s \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} \quad (2.17)$$

Qui est l'équation de la chaleur,  $c$  étant la chaleur spécifique massique et  $\rho$  la masse volumique du matériau. On introduit également  $\Delta T = T - T_0$ .

Dans le cas présent, le nanofil étant chauffé par effet Joule il est nécessaire d'ajouter un terme source.

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{P_Q}{V} \quad (2.18)$$

Dans le cas d'un barreau résistif traversé par un courant  $I$ ,  $P_Q$  est la puissance créée par effet joule, soit  $P_Q = R_0 I^2$  (où  $R_0$  est la résistance électrique du barreau) et  $V$  le volume du nanofil.

Comme nous l'expliquions précédemment, la valeur de la résistance électrique dépendant elle-même de la température, il serait nécessaire dans le cas de variations importantes de la température, de prendre en compte cette non linéarité. Dans un premier temps, nous garderons

une expression simplifiée de la résistance, une étude plus globale des non linéarités étant menée en fin de chapitre.

Enfin, il convient de prendre en compte le flux de chaleur par conduction à travers le gaz. Si l'on souhaite garder l'aspect unidimensionnel du problème, nous devons considérer ces pertes sans prendre en compte de temps d'établissement du flux dans le gaz, c'est-à-dire, sans considérer la chaleur spécifique du gaz. Afin de rester rigoureux, le problème ne doit plus être posé qu'en statique (i.e.  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ ). L'aspect transitoire du problème sera donc laissé de côté dans un premier temps.

Dans l'équation différentielle, la dissipation de chaleur par conduction à travers le gaz est alors posée comme un terme ne dépendant que de la conductance et de la différence de température entre un point du fil et le thermostat, symbolisant le flux de chaleur selon la loi de Fourier (Figure 2.13).

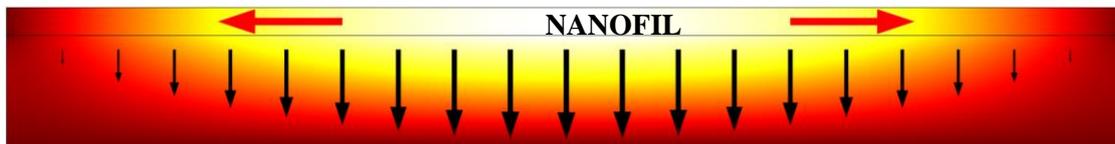


Figure 2.13 - Modèle de propagation de la chaleur par conduction dans le gaz (flèches noires) et par le matériau (flèches rouges). Le nanofil est représenté sur la partie supérieure. Les zones blanches sont les plus chaudes.

$$\dot{q}_{gaz} = G_{gaz}\Delta T \quad (2.19)$$

Où  $\dot{q}_{gaz}$  est la quantité de chaleur dissipée par unité de temps, donnée en watt et  $G_{gaz}$ , la conductance thermique du gaz, donnée en  $W.K^{-1}$ .

L'équation de la chaleur prend alors la forme :

$$\kappa_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{G_{gaz}T}{V} + \frac{P_Q}{V} = 0 \quad (2.20)$$

La conduction se faisant dans un gaz et non pas dans un solide, celle-ci se fait dans toutes les directions et ne s'exprime pas simplement.  $G_{gaz}$  peut être écrit en fonction de la conductivité thermique du gaz :

$$G_{gaz} = \kappa_{gaz} \frac{Lw_n}{g} \times \gamma \quad (2.21)$$

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

Où  $\gamma$  est un facteur dimensionnel dépendant de la largeur du gap de conduction thermique et des dimensions du nanofil. Les dimensions du gap ( $g$ ) et du fil ( $L$  et  $w_n$ ) sont remplacées dans l'équation par analogie avec le modèle solide.

Afin de calculer ce coefficient, une simulation par éléments finis sous COMSOL est réalisée (Figure 2.14). Pour ce faire, on considère un barreau infiniment long, qui nous permet de réaliser une simulation sur une coupe (plutôt qu'une simulation 3D) auquel est appliqué un terme de création de puissance par unité de longueur. Dans ce modèle, ne cherchant qu'à calculer le coefficient dimensionnel, la valeur absolue de la puissance injectée, ainsi que celle de la conductivité thermique du gaz peuvent être choisies arbitrairement.

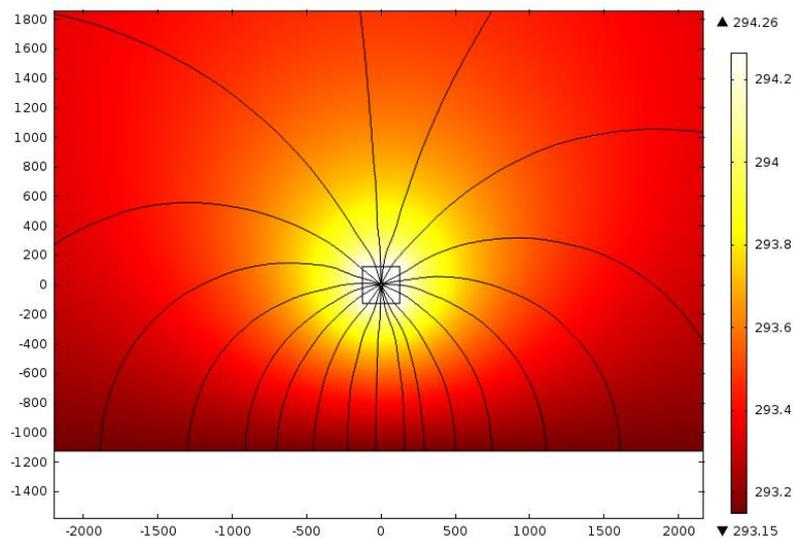


Figure 2.14 - Température et lignes de flux sur une coupe orthogonale au barreau

La résolution du système permet de faire apparaître les lignes de flux de chaleur à travers le gaz et de calculer la température dans le barreau.

Le barreau étant infiniment long, aucune conduction n'intervient dans la direction orthogonale au plan de simulation. Ainsi la totalité de la chaleur générée dans le barreau s'évacue par le gaz et sa température s'écrit :

$$T = \frac{P_{Q_{lin}}}{G_{gaz_{lin}}} \quad (2.22)$$

Où  $P_{Q_{lin}}$  est la puissance générée par unité de longueur et  $G_{gaz_{lin}}$  la conductance thermique par unité de longueur (le problème est étudié sur une coupe).

La simulation nous permet de calculer la température et ainsi de remonter au coefficient dimensionnel :

$$\gamma_{lin} = \frac{g}{Lw_n} \frac{P_{Q_{lin}}}{\kappa_{gaz}T} \Rightarrow \gamma = \frac{g}{w_n} \frac{P_{Q_{lin}}}{\kappa_{gaz}T} \quad (2.23)$$

Celui-ci peut notamment être tracé en fonction de la largeur du gap (Figure 2.15)

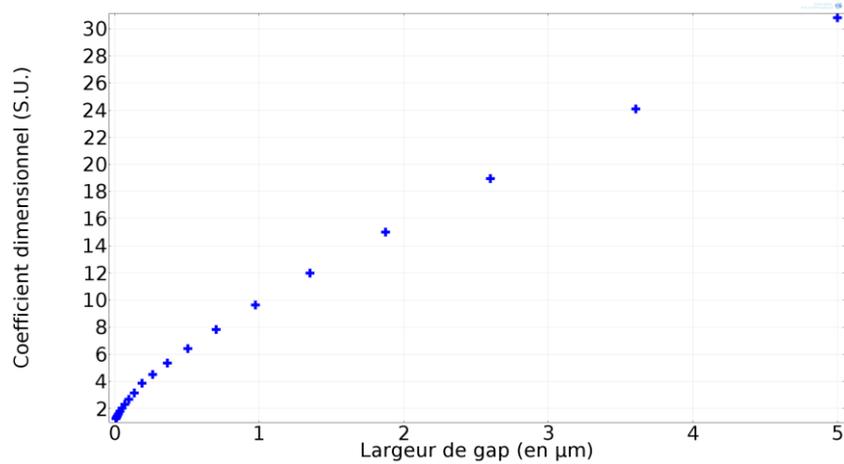


Figure 2.15 - Coefficient dimensionnel en fonction du gap. Calcul par FEM.

Pour un gap très fin, le nanofil peut être assimilé à un plan infini vis-à-vis du substrat, et le coefficient tend vers 1 (aucune conduction par les bords). Dans le cas d'un gap plus important, celui-ci peut en revanche être important (environ 15 pour un gap de 2μm). Par la suite, ce coefficient sera donc utilisé dans le modèle analytique.

Les différents termes de l'équation différentielle étant posés, nous pouvons la résoudre en statique. Celle-ci mène à l'expression de la température le long du nanofil :

En posant  $a = \sqrt{\frac{G_{gaz}}{\kappa_s V}}$  et  $d = -\frac{P_Q}{V}$

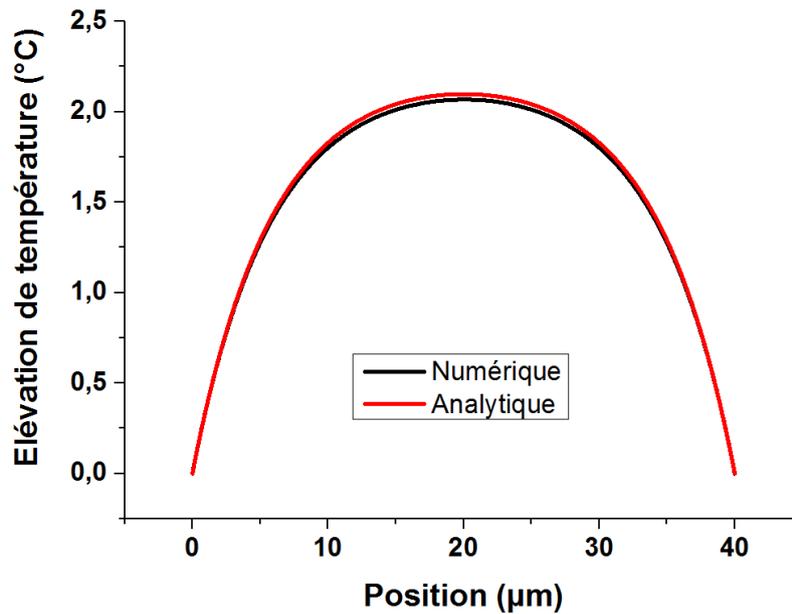
$$T(x) = \frac{V}{G_{gaz}} 2 \sinh\left(\frac{x}{2} a\right) d \left( e^{-\frac{l}{2} a} \frac{\cosh\left(\frac{x}{2} a\right)}{\cosh\left(\frac{l}{2} a\right)} - e^{-\frac{x}{2} a} \right) \quad (2.24)$$

Le profil de température dans le barreau  $T(x)$  peut alors être tracé. Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 2.7.

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

**Tableau 2.7 - Paramètres du modèle**

| Paramètre                                  | Valeur                               |
|--|--------------------------------------|
| Dimensions du nanofil (l, w, t)            | $40\mu m \times 250 \times 250 nm^2$ |
| Largeur du gap de conduction thermique     | $2\mu m$                             |
| Dimensions de la boîte d'air <sup>35</sup> | $100 \times 100 \mu m^2$             |
| Conductivité thermique matériau (silicium) | $150 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$    |
| Conductivité thermique gaz (hélium)        | $142 mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$   |
| Puissance volumique (valeur arbitraire)    | $10^{13} W \cdot m^{-3}$             |



**Figure 2.16 – Élévation de la température le long du nanofil. Comparaison des modèles analytique (en rouge) et FEM (en noir)**

Les modèles FEM et analytique sont comparés. La conductance thermique du gaz étant sous-évaluée dans le modèle analytique, celui-ci conduit à une température du barreau plus importante que celle donnée par le modèle numérique. L'écart entre les deux modèles reste néanmoins faible (moins de 2%).

Dans le cas d'un nanofil entouré d'un gaz peu conducteur, la majeure partie de la chaleur étant évacuée par le biais du matériau lui-même, la solution tend vers un profil parabolique, le cas limite étant la solution de l'équation (2.25) donnée par l'équation (2.26)

<sup>35</sup> Pour la simulation FEM, on utilise un modèle 3D dans lequel le nanofil est placé dans une boîte d'air.

$$\kappa_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{P_Q}{V} = 0 \quad (2.25)$$

$$T(x) = \frac{1}{2} \frac{P_Q}{V \kappa_s} (Lx - x^2) \quad (2.26)$$

Où  $L$  est la longueur du barreau.

#### 2.2.4 Propagation de la chaleur dans un nanofil de silicium

Si précédemment nous avons pu donner une valeur de conductivité thermique pour le silicium massif, la réalité est toute autre dans une structure à une ou deux dimensions. Il est donc nécessaire de détailler plus précisément les mécanismes intervenant dans la conduction thermique solide afin de les adapter au système étudié.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, deux mécanismes élémentaires permettent de décrire la conduction de chaleur dans le milieu solide : La conduction électronique et la conduction phononique. La conductivité totale du matériau étant donnée par la somme de ces deux contributions.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (2.27)$$

La conduction électronique, comme son nom l'indique, repose sur le transport de la chaleur par les électrons, ou de manière générale, par les porteurs de charge du matériau. Les échanges s'effectuent par transfert de l'énergie cinétique d'un porteur libre à un autre ou à un atome du cristal lors de collisions. Ce mode de conduction dépendant notamment de la densité de porteurs, il est généralement réservé aux métaux.

Connaissant la chaleur spécifique des électrons du milieu, la conductivité thermique électronique est donnée par l'expression suivante ;  $v_F$  étant la vitesse de Fermi et  $l_e$  le libre parcours moyen des électrons :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} c_e v_F l_e \quad (2.28)$$

Aux échelles considérées ici (section des nanofils de l'ordre de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ), aucun effet dimensionnel n'apparaît dans les mécanismes de transfert électronique. Le libre parcours moyen (de l'ordre de la dizaine de nanomètres [52]), ainsi que la longueur d'onde des électrons

restant faible par rapport à la taille des objets, les effets de confinement, classique ou quantique, sont négligeables.

La conduction phononique repose quant à elle sur le transfert d'énergie par le biais des vibrations cristallines. En reprenant le modèle d'Einstein, ce transfert peut également être représenté par un déplacement de phonons. La conductivité thermique phononique se calcule de la même manière que la conductivité thermique électronique et prend l'expression suivante :

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} c_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (2.29)$$

Où  $v_{ph}$  est la vitesse du son dans le milieu et  $l_{ph}$  le libre parcours moyen des phonons.

Cette expression fait clairement apparaître l'aspect dimensionnel du transfert d'énergie,  $l_{ph}$  étant la distance moyenne parcourue par un phonon entre deux collisions. Ces collisions peuvent intervenir avec les défauts du cristal (e.g. dopant non inséré dans la maille, joint de grain), entre les phonons eux-mêmes mais également avec la géométrie imposée par la structure.

Dans un matériau massif, le déplacement des phonons n'étant pas limité par les dimensions géométriques, le libre parcours des phonons ne dépend que de leur densité et de la qualité cristalline. Dans un cristal parfait c'est la densité de phonons et donc la température, qui fixe le libre parcours. A titre d'exemple, dans le cas du silicium monocristallin à température ambiante, le libre parcours moyen d'un phonon est d'environ 40nm.

Il en résulte qu'une structure imposant des dimensions géométriques faibles (i.e. proches ou inférieures au libre parcours prévu dans le matériau massif) modifiera le libre parcours des phonons et par conséquent, la conductivité thermique du matériau. La conséquence directe dans le cas des nanofils de silicium est une réduction de leur conductivité thermique par rapport à la valeur attendue dans un cristal massif.

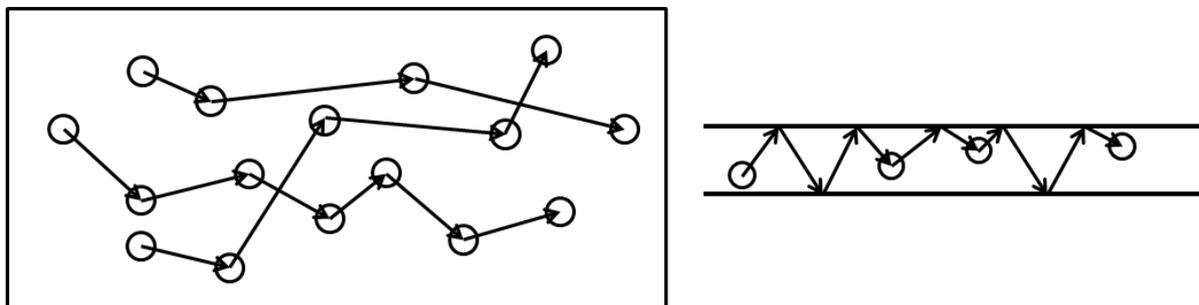


Figure 2.17 - Propagation et collision des phonons dans un cristal massif (à gauche) et dans un nanofil (à droite)

Ce phénomène est d'autant plus important que les autres mécanismes à l'origine des collisions phononiques, en particulier les interactions phonon-phonon, sont peu présents. La différence de conductivité entre un nanofil de silicium et un matériau massif est donc exacerbée dans le domaine des basses températures.

Des phénomènes quantiques peuvent également survenir lorsque la longueur d'onde des phonons se rapproche des dimensions caractéristiques. Dans une telle situation, les modes de vibration permis sont réduits entraînant du point de vue macroscopique une diminution de la conductivité thermique. Ces effets intervenant pour des objets de dimension extrêmement faible, ils ne seront pas discutés ici.

Plusieurs méthodes permettent la mesure de la conductivité thermique, parmi lesquelles des méthodes électriques [53], [48], [54] ou optiques [55]. Dans le cas présent, la transduction reste totalement électrothermique puisque c'est une méthode  $3\omega$  qui est employée. Outre sa simplicité de mise en œuvre, c'est une méthode identique à celles utilisées dans la majorité des études sur les nanofils de silicium ce qui simplifiera la comparaison par la suite.

Le principe de la méthode  $3\omega$  repose sur l'excitation du nanofil par un courant électrique de la forme :

$$I = I_0 \cos(\omega t) \quad (2.30)$$

Ce courant générant une puissance par effet joule qui s'écrit :

$$P_Q = R_0 I^2 = R_0 I_0^2 \cos^2(\omega t) = \frac{R_0 I_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) \quad (2.31)$$

Si le temps caractéristique d'établissement de la chaleur dans le nanofil est court devant la fréquence d'excitation thermique, des variations de température ont lieu dans le nanofil :

$$\Delta T = \frac{P_Q}{G} = \frac{1}{2} \frac{R_0 I_0^2}{G} (1 + \cos(2\omega t)) = \frac{\Delta T_0}{2} (1 + \cos(2\omega t)) \quad (2.32)$$

Où  $G$  est la conductance équivalente du système et  $\Delta T_0$  la température moyenne dans le barreau<sup>36</sup>.

---

<sup>36</sup> La température moyenne varie donc dans le temps, entre 0 et  $\Delta T_0$ , sa moyenne temporelle étant  $\Delta T_0/2$

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

Ces variations de température entraînent alors des variations de la résistance électrique du nanofil :

$$\Delta R = \frac{R_0 \alpha \Delta T_0}{2} (1 + \cos(2\omega t)) \quad (2.33)$$

Ces variations de résistance sont ensuite modulées par le courant d'excitation au travers de la loi d'Ohm, la tension aux bornes du nanofil s'écrivant :

$$V = (R_0 + \Delta R)I = R_0 \left( 1 + \frac{\alpha \Delta T_0}{2} (1 + \cos(2\omega t)) \right) I_0 \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

Le signal aux bornes du nanofil comporte ainsi deux composantes fréquentielles à  $\omega$  et à  $3\omega$  (la 3<sup>e</sup> harmonique):

$$V = R_0 I_0 \left( 1 + \frac{3}{4} \alpha \Delta T_0 \right) \cos(\omega t) + \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_0}{4} \cos(3\omega t) \quad (2.35)$$

La composante du signal à  $3\omega$  présente donc une amplitude directement proportionnelle à l'élévation de température moyenne dans le milieu.

$$|V_{3\omega}| = \frac{R_0 I_0 \alpha \Delta T_0}{4} \quad (2.36)$$

Si l'on considère que la totalité des pertes de chaleur se font par le nanofil, l'expression de la température moyenne peut quant à elle être calculée d'après l'équation (2.26).

$$\Delta T_0 = \frac{1}{12} \frac{R_0 I_0^2 L}{S \kappa_s} \quad (2.37)$$

Où  $S$  est la section du barreau et  $L$  sa longueur.

En combinant les équations (2.36) et (2.37) on parvient finalement à l'expression du signal  $3\omega$  en fonction de la conductivité thermique du silicium :

$$|V_{3\omega}| = \alpha \frac{R_0^2 I_0^3 L}{48 \kappa_s S} \quad (2.38)$$

On remarquera par ailleurs que l'amplitude du signal à  $\omega$  présente également une dépendance à la conductivité thermique. L'intérêt de la mesure à  $3\omega$  par rapport à une mesure classique (DC) ou à  $\omega$  repose sur l'absence de signal de fond lié au courant d'excitation sur la 3<sup>e</sup> harmonique du signal. Ce point s'avère très important dans la mesure où l'on souhaite imposer, dans certaines situations, des variations de température faibles (e.g. si certains des paramètres de l'équation présentent une dépendance forte à la température). L'obtention d'un signal sans fond permet alors de s'affranchir de l'utilisation d'équipements à très haute sensibilité. Par ailleurs, un signal de fond s'accompagnant bien souvent de bruit, ou d'une dérive, le fait de découpler celui-ci du signal de mesure permet de s'affranchir de ces phénomènes. Ce dernier point sera développé plus en détail dans la fin du chapitre, dans la partie consacrée à l'étude du bruit dans les nanofils de silicium puis dans la conception des capteurs.

La mesure du signal  $3\omega$  peut se faire à l'aide d'un équipement de détection synchrone. La détection synchrone est une méthode de traitement du signal permettant de mesurer les caractéristiques d'un signal sur une bande passante limitée autour d'une fréquence donnée. Lorsqu'un signal présente, par exemple, plusieurs composantes fréquentielles discrètes, cette méthode permet de récupérer l'amplitude et la phase d'une de ces composantes, séparément du reste du signal.

Cette détection se fait à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone ou *Lock-In Amplifier (LIA)*, la récupération de la composante d'intérêt se faisant à l'aide d'une multiplication du signal d'entrée avec un signal de référence puis d'un filtrage passe-bas du signal résultant. (Figure 1.17)

Le signal démodulé peut s'exprimer en coordonnées polaires, à l'aide d'un module et d'une phase, ou en quadrature, à l'aide des composantes X et Y représentant respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du signal.

$$V_{3\omega} = R \cos(\omega t + \phi) = X + iY \quad (2.39)$$

Afin de mesurer le signal  $3\omega$  aux bornes d'un nanofil, un schéma électrique adapté est utilisé. Celui-ci met en œuvre une double source de tension et une résistance électrique permettant la polarisation en courant du barreau. La mesure du signal se fait à l'aide d'un LIA SR830<sup>37</sup>,

---

<sup>37</sup> <http://www.thinksrs.com/products/SR810830.htm>

comprenant un oscillateur interne permettant la détection des harmoniques du signal de référence.

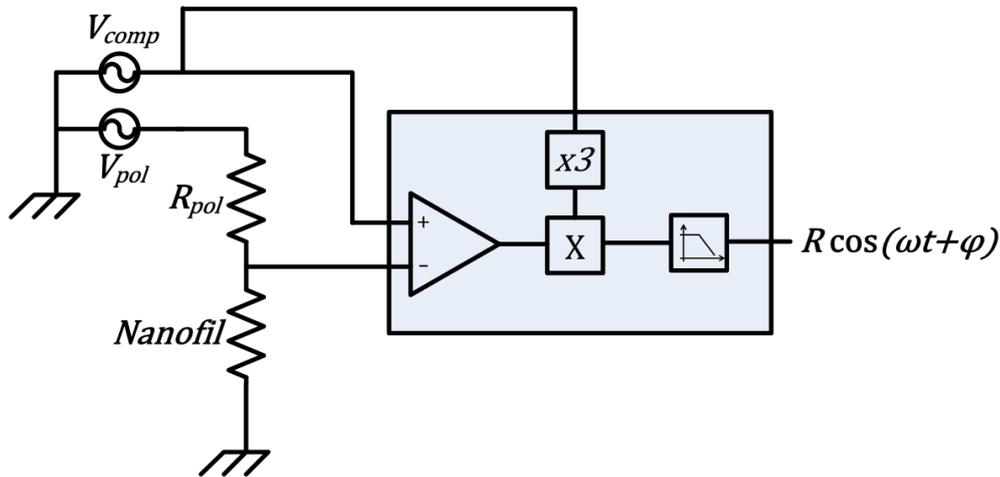


Figure 2.18 - Schéma électrique de mesure  $3\omega$ . La partie grisée correspond à l'électronique interne (simplifiée) du LIA.

L'utilisation d'une seconde source de tension est rendue nécessaire par le besoin de compenser la 1<sup>er</sup> harmonique du signal de tension aux bornes du nanofil. En effet, même si les signaux de polarisation et de détection sont découplés fréquentiellement, la composante à  $\omega$  présentant une amplitude plus élevée de plusieurs ordres de grandeur à celle de la composante thermique, les non-linéarités de l'amplificateur et de la source suffisent à entraîner le report d'une partie de la puissance du signal fondamental sur ses harmoniques. Ainsi, même si aucune élévation de température n'apparaît, un signal de fond sera malgré tout présent. En utilisant une double source de tension, on peut appliquer, par tâtonnement, un signal de compensation sur l'amplificateur différentiel du LIA (soustraction des deux voies d'entrée) et ainsi s'affranchir du signal de fond pour ne conserver que la composante thermique.

La résistance de polarisation est prise grande devant la résistance électrique du nanofil (i.e.  $R_{pol} = 10R_{nanofil}$ ) permettant ainsi de fixer la valeur du courant dans la boucle :  $I \cong \frac{V_{pol}}{R_{pol}}$

La caractéristique  $V_{3\omega}(V_{pol})$  est ensuite tracée pour des tensions de polarisation situées entre 500mV et 2.5V correspondant, pour le nanofil considéré, à des courants de polarisation situés entre 12.5 $\mu$ A et 62.5 $\mu$ A. Connaissant le TCR on obtient la caractéristique  $T(V_{pol})$ .

Pour une élévation de température faible, on peut alors calculer la conductivité thermique du silicium d'après l'équation (2.37). Il est important de noter que le TCR n'étant pas constant sur toute la gamme de température, il est nécessaire de connaître la caractéristique TCR(T) afin de pouvoir calculer proprement la conductivité thermique du nanofil.

Cette mesure est réalisée sur un échantillon placé dans une enceinte cryogénique contrôlée en température. La descente en température se fait à l'aide d'hélium liquide, la température étant

ensuite fixée à l'aide de résistances chauffantes et d'un contrôleur PID permettant l'asservissement en température de l'enceinte.

Ces mesures expérimentales permettent d'obtenir les courbes suivantes donnant la conductivité thermique du nanofil en fonction de la température. Ces mesures sont comparées à la conductivité thermique du silicium massif.

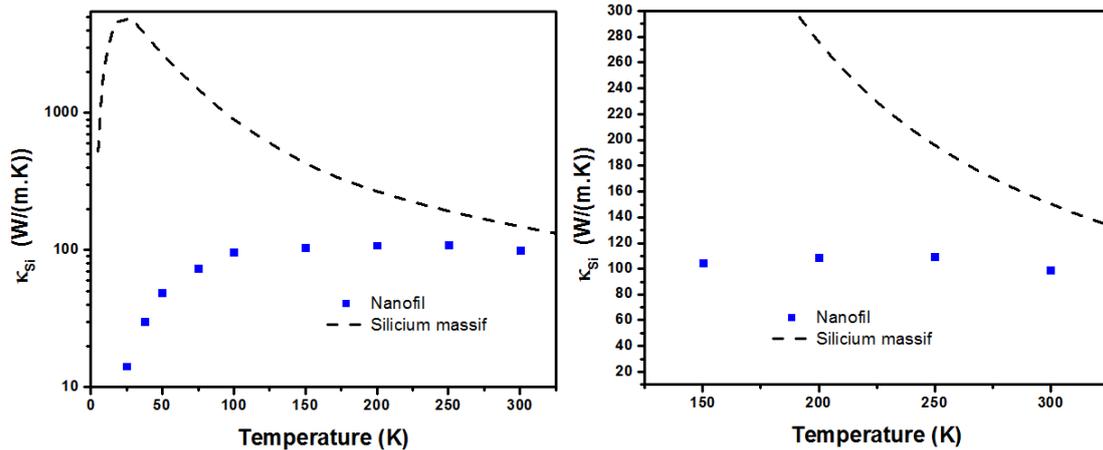


Figure 2.19 - Conductivité thermique du silicium en fonction de la température. Mesure réalisée sur un nanofil de 10µm de long et de section 250x250 nm<sup>2</sup> (en bleu). Données de la littérature pour le silicium massif (en pointillés noirs), échelle logarithmique. A droite, zoom autour des points à haute température, échelle linéaire.

Tandis que dans le cas du silicium massif, la conductivité thermique présente une valeur importante aux faibles températures, le nanofil caractérisé y montre une valeur de conductivité beaucoup plus faible. On note également qu'à haute température, les deux courbes tendent à se rapprocher, le mécanisme de collision tendant à être identique (à haute température, ce sont les collisions phonon/phonon qui limitent la conductivité thermique)

### 2.2.5 Conduction thermique dans un gaz parfait

#### 2.2.5.1 Théorie cinétique et propagation en régime continu

Si l'on considère deux plaques possédant des températures différentes séparées par un gaz, on peut reprendre l'équation de Fourier qui définit la conductivité thermique du gaz comme la grandeur liant la différence de température entre les deux plaques au flux de chaleur transitant à travers le gaz.

$$\vec{q} = -\overline{\kappa} \overrightarrow{grad}(T) \quad (2.40)$$

Dans le cas d'un gaz, ce sont directement les molécules qui transportent la chaleur par transfert d'énergie cinétique. Cette énergie peut correspondre à la seule vitesse de la molécule, dans le cas des molécules monoatomiques, ou à une énergie stockée dans le mouvement des atomes

d'une même molécule entre eux (la quantité d'énergie stockée dépendra donc du nombre de degrés de liberté des atomes de la molécule).

On définit ainsi, comme pour le solide, la chaleur spécifique du gaz comme étant la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température du gaz [56].

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (2.41)$$

Où  $U$  est l'énergie interne. Pour un gaz parfait monoatomique elle est donnée par l'expression

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.42)$$

Où  $N$  est le nombre de particules et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Dans le cas d'un gaz diatomique, l'énergie cinétique liée au mouvement des atomes l'un par rapport à l'autre s'ajoute et l'énergie interne est donnée par l'expression :

$$U = \frac{5}{2} N k_B T \quad (2.43)$$

Dans un milieu sans contraintes géométriques particulières le transport de chaleur se fait par le biais de collisions entre les molécules du gaz. On introduit à nouveau la notion de libre parcours pour parler de la distance séparant deux collisions successives entre ces molécules. Ce libre parcours<sup>38</sup> présente une distribution de Boltzmann dépendant des conditions thermodynamiques et du type de gaz et sa valeur moyenne est donnée par l'équation (2.44) :

$$l = \frac{m}{\sqrt{2}\pi\rho\sigma^2} \quad (2.44)$$

Où  $m$  est la masse de la molécule,  $\rho$  sa masse volumique et  $\sigma$  son diamètre moléculaire.

Et la valeur de la conductivité thermique du gaz est donnée par l'équation (2.45)

---

<sup>38</sup> [http://lphe.epfl.ch/~mtran/phy\\_gen\\_B/Cours/Phys\\_214.pdf](http://lphe.epfl.ch/~mtran/phy_gen_B/Cours/Phys_214.pdf)

$$\kappa_g = \frac{1}{2} \rho c_V v l \quad (2.45)$$

Où  $v$  est la vitesse moyenne des molécules.

En combinant les équations (2.44) et (2.45) il apparaît ainsi que la conductivité thermique d'un gaz est indépendante de sa masse volumique et donc, à température et volume constants, de sa pression.

### 2.2.5.2 Propagation de la chaleur dans un gaz raréfié

Les descriptions faites dans la partie précédente supposaient des environnements sans contraintes. Cependant, dans un système soumis à des limites géométriques, le libre parcours des molécules se trouve modifié et ne suit plus la théorie classique. Il est alors nécessaire de reconsidérer le modèle de conduction et de l'adapter.

Le nombre de Knudsen  $K_n$  [57] doit être introduit afin de caractériser le régime de conduction. Il lie la distance caractéristique de conduction thermique  $d$ , par exemple le gap entre deux plaques parallèles, au libre parcours moyen théorique des molécules du gaz considéré  $l$ .

$$K_n = \frac{l}{d} \quad (2.46)$$

Ce nombre permet alors de traduire le régime de conduction dans lequel se situe le système. Le régime continu intervient pour  $K_n \ll 1$  et le régime de raréfaction pour  $K_n \gg 1$ . Ces deux modes de conduction sont séparés par un régime de transition lorsque  $K_n \cong 1$ .

Lorsque le libre parcours moyen devient proche de la distance caractéristique (i.e.  $K_n \rightarrow 1$ ), les molécules voient leur déplacement confiné par les parois du système. En considérant un gaz parfait, nous pouvons écrire que la pression dépend de la masse volumique du gaz.

$$P = \frac{m RT}{M V} = \frac{\rho}{M} RT \quad (2.47)$$

Où  $M$  est la masse molaire du gaz considéré et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Ainsi, la pression diminuant, la masse volumique du gaz diminue également mais les molécules étant confinées, leur libre parcours n'augmente pas.

Ce mécanisme entraîne une diminution brusque de la conductivité thermique du gaz lorsque la pression diminue en-deçà d'une certaine valeur. En régime de raréfaction, le libre parcours

moyen des molécules est constant et égal à la distance caractéristique d'échange thermique. La conductivité devient alors directement proportionnelle à la pression. Dans le cas de distances d'échanges macroscopiques (i.e. millimétriques ou centimétriques), ce phénomène intervient à basse pression, lorsque les libres parcours théoriques sont importants. Les jauges Pirani classiques exploitent ainsi cette particularité et se révèlent d'excellents capteurs de vide ou d'ultravide.

Dans les conditions normales de température et de pression, le libre parcours moyen des molécules de l'air est d'environ 60nm (le libre parcours des molécules de dioxygène et de diazote est proche). Dans le cas d'objets présentant des distances d'échange thermique micro ou nanométriques, la conductivité thermique du gaz ne peut donc pas être considérée comme constante (l'influence des parois géométriques s'étale sur plusieurs ordres de grandeur)

La description par un modèle empirique se révèle être la plus fidèle à la réalité [58]. Celui-ci fait intervenir une pression de transition  $P_{tr}$ , et donne une expression simple de la conductivité thermique en fonction de la pression, représentée sur la Figure 2.20 :

$$\kappa_g(P) = \frac{\kappa_{g_0}}{1 + \frac{P_{tr}}{P}} \quad (2.48)$$

Où  $\kappa_{g_0}$  est la conductivité thermique du gaz en régime continu et P la pression.

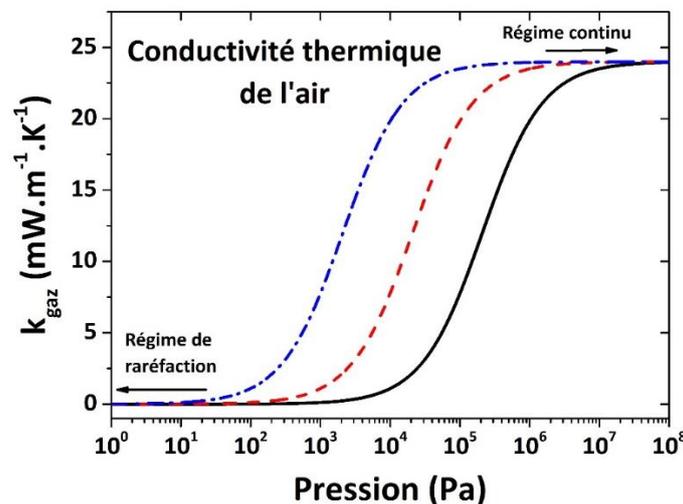


Figure 2.20 - Conductivité thermique de l'air en fonction de la pression pour différents gaps de conduction thermique du plus grand (en bleu) au plus petit (en noir).

Si des modèles de calcul de  $P_{tr}$  ont été proposés par Mastrangelo [58] ou Gebhart [59], la détermination de la valeur de la pression de transition reste la plupart du temps empirique.

Sans pour autant pouvoir la calculer, on peut cependant supposer que certains paramètres clés jouent sur sa valeur, le gap en particulier. Plus celui-ci est fin, plus la pression de transition doit être élevée. Le diamètre moléculaire étant un paramètre essentiel déterminant la valeur du libre parcours des molécules, l'espèce gazeuse doit jouer de manière importante sur la valeur de la pression de transition.

Ce point sera étudié dans le chapitre suivant, consacré à la réalisation d'un capteur électrothermique. Nous nous attacherons alors à caractériser l'influence des paramètres géométriques des objets sur la transition entre les deux régimes.

Nous pouvons cependant d'ores et déjà mesurer l'effet de la pression sur l'élévation de température dans un nanofil. Le schéma électrique utilisé reprend partiellement la méthode de de détection employée dans le cas de la mesure de la conductivité thermique du silicium.

Cette fois ci, le nanofil est polarisé à l'aide d'une source de courant alternative (Keithley 6221) qui ne nécessite pas l'emploi d'une résistance de polarisation<sup>39</sup>. La détection est réalisée à l'aide d'un LIA SR830.

Pour rappel, d'après le modèle thermique du nanofil on peut écrire :

$$\Delta T_{moy}(P) = \frac{P_Q}{G_g(P) + G_{Si}} \quad (2.49)$$

Afin d'étudier la transition entre les deux régimes de conduction, on normalisera par la suite l'élévation de température dans le barreau à une pression donnée ( $\Delta T_{moy}(P)$ ) par rapport à sa valeur à faible pression ( $\Delta T_{moy}(P \rightarrow 0)$ ). On calculera ainsi :

$$\frac{\Delta T_{moy}(P)}{\Delta T_{moy}(P \rightarrow 0)} = \frac{G_g(P \rightarrow 0) + G_{Si}}{G_g(P) + G_{Si}} \cong \frac{G_{Si}}{G_g(P) + G_{Si}} \quad (2.50)$$

On peut par la suite obtenir une valeur normalisée de la conductance thermique du gaz :

$$\frac{G_g(P)}{G_{Si}} \cong \frac{\Delta T_{moy}(P \rightarrow 0)}{\Delta T_{moy}(P)} - 1 \quad (2.51)$$

---

<sup>39</sup> Le nanofil est excité à une température suffisamment élevée pour que le signal de fond ne soit pas gênant. Il n'est donc pas utile d'avoir recours à un signal de compensation.

Au passage, cette mesure nous permet d'évaluer la proportion de chaleur se dissipant par le gaz par rapport à celle dissipée par conduction dans le barreau. Celle-ci est réalisée au moyen d'une méthode analogue à la mesure  $3\omega$  décrite précédemment. La Figure 2.21 présente ce type de mesure sur un dispositif ayant un gap de  $2\mu\text{m}$  par rapport au substrat. A basse pression, la proportion d'échanges par le gaz tend vers 0 en régime de raréfaction et présente une transition abrupte entre 100mbar et 1bar.

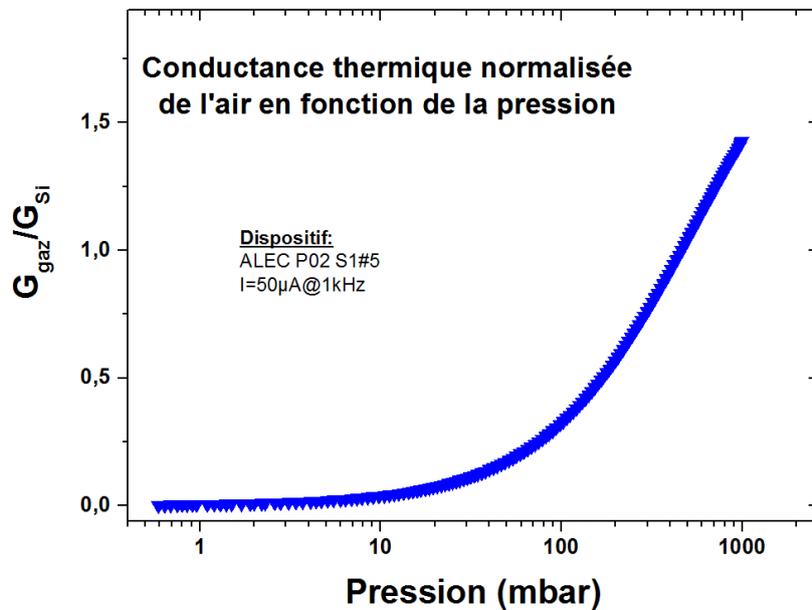


Figure 2.21 – Mesure de la conductance thermique de l'air en fonction de la pression dans un gap fin (normalisée par rapport à la conductance du silicium). Dimensions du nanofil : 250nm x 220nm x 30 $\mu$ m.

### 2.2.6 Analogie thermique/électrique

Les transferts d'énergie électrique et thermique étant semblables en de nombreux points, les lois thermiques précédemment décrites permettent la mise en place d'un modèle dans lequel le système peut être représenté à l'aide de composants électriques. Les grandeurs physiques correspondant aux mécanismes thermiques trouvent alors un équivalent électrique (Tableau 2.8).

Tableau 2.8 - Equivalences entre grandeurs thermiques et électriques

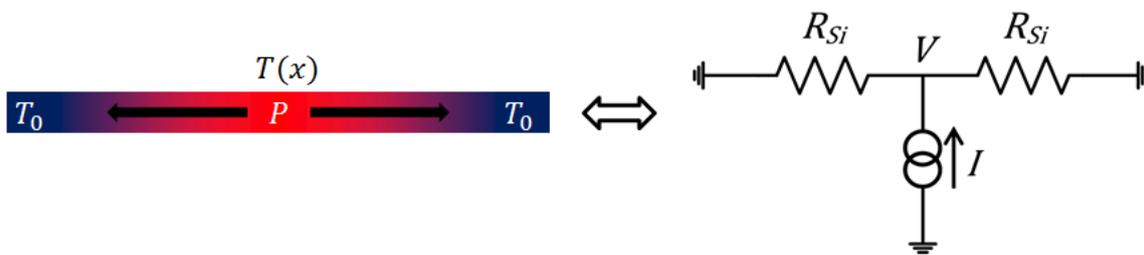
| Thermique       |        |       | Electrique |       |       |
|-----------------|--------|-------|------------|-------|-------|
| Propriété       | Symb.  | Unité | Propriété  | Symb. | Unité |
| Température     | $T$    | $K$   | Tension    | $U$   | $V$   |
| Flux de chaleur | $\Phi$ | $W$   | Courant    | $I$   | $A$   |

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

|                        |          |                               |                         |          |                            |
|------------------------|----------|-------------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|
| Conductivité thermique | $\kappa$ | $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ | Conductivité électrique | $\sigma$ | $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ |
| Capacité thermique     | $C$      | $J \cdot m^{-3} K^{-1}$       | Capacité électrique     | $C$      | $F \cdot m^{-3}$           |

L'utilisation d'un tel modèle s'avère pratique dans la mesure où il évite de passer par une résolution systématique de l'équation de la chaleur. La description à l'aide de capacités thermiques permet une modélisation simple du système en régime transitoire à l'aide de résistances et de capacités thermiques (circuit RC du premier ordre).

Dans notre cas, une limitation importante de ce modèle tient néanmoins à l'impossibilité de représenter une source de puissance volumique telle que celle présente dans nos objets. Le circuit électrique équivalent suppose ainsi une source de puissance unique au centre du barreau et un flux de chaleur à travers deux résistances représentant chacune une moitié du barreau de silicium. En l'absence de gaz, on pourra par exemple représenter le barreau par le schéma suivant :



**Figure 2.22 - Schéma électrique équivalent de la conduction thermique dans un barreau de silicium**

Les capacités thermiques étant volontairement omises dans le cas où l'on étudie le comportement du barreau en régime statique ou quasi statique.

Dans le cas présenté, en utilisant une source de puissance unique et en divisant le barreau en deux résistances thermiques, le modèle électrique suppose nécessairement un profil de température linéaire et non plus parabolique. La température moyenne dans le barreau s'exprimant<sup>40</sup> :

$$T_{moy} = \frac{1}{2} T_{max} = \frac{1}{2} \frac{P_Q}{G} \quad (2.52)$$

<sup>40</sup> On rappelle que par abus de langage  $\Delta T = T - T_0 = T$

Où  $T_{max}$  est la température maximale dans le barreau (au centre),  $P_Q$  est la puissance totale générée et  $G$  la conductance thermique du système.

Dans le cas où tous les échanges thermiques se font par le biais du barreau, la chaleur s'évacue de manière symétrique à travers les deux moitiés du barreau. Sa conductance vaut ainsi :

$$G = 4\kappa_s \frac{S}{L} \quad (2.53)$$

Où  $S$  est la section du barreau et  $L$  sa longueur

En pratique, si l'on souhaite pouvoir connaître la température moyenne réelle dans le barreau (i.e. correspondant à un profil de température parabolique), il sera nécessaire de multiplier cette expression par un facteur correctif  $3/2$  sur la valeur de la conductance thermique afin de retrouver l'expression donnée par l'équation de la chaleur (un calcul considérant une infinité de résistances thermiques élémentaires permet de retrouver le même résultat).

### 2.2.7 Comportement à haute température

Dans nos calculs précédents, des hypothèses simples étaient faites sur les paramètres matériau du barreau. Ainsi les conductivités thermique et électrique du silicium étaient volontairement considérées constantes avec la température. En réalité, comme nous l'avons montré précédemment la conductivité électrique du silicium présente une dépendance importante à la température. De la même manière, comme nous l'avons montré, la conductivité thermique du matériau dépend de la température. En reprenant la définition du  $TCR$  ( $\alpha$ ), la puissance générée  $P_Q$ , s'écrit en effet :

$$P_Q = RI^2 = R_0(1 + \alpha T)I^2 \quad (2.54)$$

On peut également définir un coefficient thermique de résistance thermique d'après l'équation analogue au TCR :

$$\beta = \frac{1}{\rho_{thSi}} \frac{\partial \rho_{thSi}}{\partial T} \quad (2.55)$$

La conductivité thermique en fonction de la température pouvant alors s'écrire :

$$\kappa_{Si} = \frac{\kappa_{Si_0}}{1 + \beta T} \quad (2.56)$$

Le coefficient  $\beta$  peut se calculer simplement à partir des tables donnant la valeur de la conductivité thermique en fonction de la température<sup>41</sup>. Dans le cas d'un silicium massif cette valeur est de l'ordre de  $5000 ppm.K^{-1}$ . Dans les nanofils étudiés, la valeur est légèrement supérieure à  $1000 ppm.K^{-1}$ .

Dans un souci de simplification, nous nous plaçons dans le cas où la dissipation de chaleur ne se fait que dans le barreau. L'équation de la chaleur s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{V} \frac{R_0 I^2 (1 + (\alpha + \beta)T + \alpha\beta T^2)}{\kappa_{Si_0}} = 0 \quad (2.57)$$

Alors que dans le cas de faibles élévations de températures, l'équation simplifiée suffit, la prise en compte des termes d'ordre supérieur s'avère nécessaire dans le cas où de fortes puissances sont appliquées.

L'équation (2.57) étant une équation différentielle du second ordre non linéaire, sa résolution analytique s'avère très complexe. On peut en revanche la résoudre simplement en ne gardant que les termes de premier ordre (équation (2.58)), ce qui est suffisant pour les faibles variations de température.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{V} \frac{R_0 I^2 (1 + (\alpha + \beta)T)}{\kappa_{Si_0}} = 0 \quad (2.58)$$

La solution est alors donnée par l'équation (2.59) :

$$T(x) = \frac{1}{\alpha + \beta} \left( \frac{\cos \left( x \sqrt{\frac{RI^2(\alpha + \beta)}{V\kappa_{Si_0}}} \right)}{\cos \left( \frac{l}{2} x \sqrt{\frac{RI^2(\alpha + \beta)}{V\kappa_{Si_0}}} \right)} - 1 \right) \quad (2.59)$$

---

<sup>41</sup> [http://www.efunda.com/materials/elements/TC\\_Table.cfm?Element\\_ID=Si](http://www.efunda.com/materials/elements/TC_Table.cfm?Element_ID=Si)

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

L'origine de l'abscisse étant prise au milieu du nanofil.

La résolution de l'équation non linéaire en tenant compte des termes du second ordre peut quant à elle être réalisée à l'aide d'une modélisation par éléments finis sous COMSOL.

Le profil de température est présenté sur la Figure 2.23 et fait clairement apparaître que le modèle simplifié est insuffisant pour simuler le comportement du nanofil aux températures élevées.

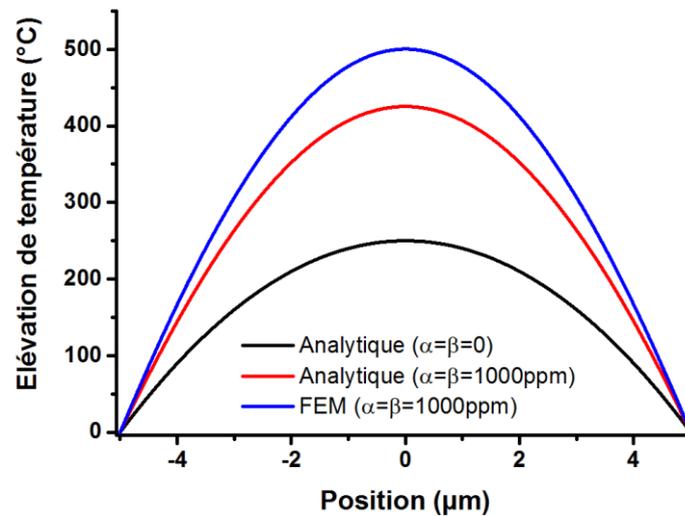


Figure 2.23 - Profil de température en fonction des valeurs de alpha et beta. Calcul analytique et FEM.

Le tracé du profil de température démontre l'influence non négligeable des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ . Le modèle analytique, ne tenant compte que du terme linéaire, présente déjà un écart relatif de près de 100% avec les paramètres de simulation utilisés. Le modèle FEM, tenant compte du terme non linéaire, présente quant à lui un écart encore plus important.

Tableau 2.9 - Paramètres de simulation

| Paramètre                         | Valeur  |
|-----------------------------------|---|
| Dimensions du nanofil (L, w, t)   | $100\mu\text{m} \times 250 \times 250 \text{ nm}^2$     |
| Conductivité thermique (silicium) | $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Résistivité électrique (silicium) | $3^{-5} \Omega \cdot \text{m}$                          |
| Densité de courant                | $10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$                 |

L'élévation de température maximale dans le nanofil peut également être tracée en fonction de la densité de courant afin d'illustrer le phénomène (Figure 2.24).

Celle-ci montre clairement l'emballlement thermique pouvant survenir sur un nanofil polarisé en courant. Expliqué simplement, l'augmentation de la température a pour conséquence une augmentation de la résistance électrique qui entraîne elle-même une augmentation de la

puissance injectée. Dans le même temps la conductivité thermique diminuant, la chaleur a plus de mal à s'évacuer provoquant en retour une augmentation de la température.

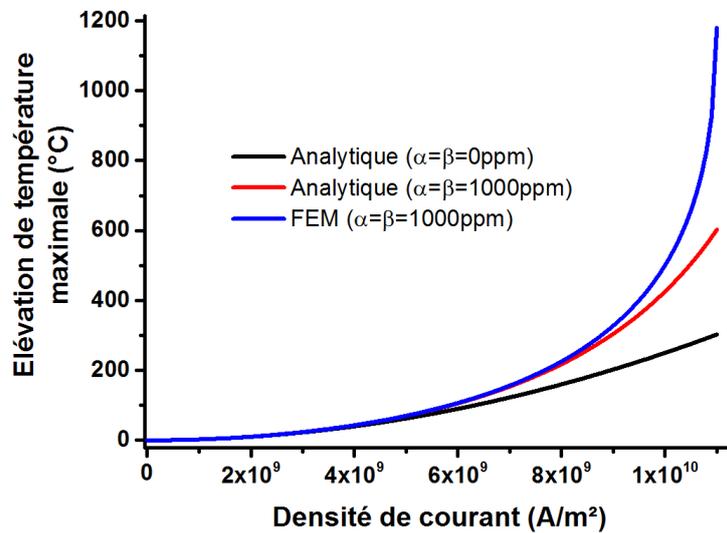


Figure 2.24 - Élévation de température moyenne dans le barreau en fonction de la densité de courant injectée. En noir : simulation analytique simplifiée ( $\alpha$  et  $\beta$  nuls). En rouge : simulation analytique tenant compte des coefficients thermiques (termes du 1<sup>e</sup> ordre uniquement). En bleu : FEM tenant compte des coefficients thermiques.

La Figure 2.25 montre une mesure qui illustre ce phénomène. La courbe représente la température en fonction du courant de polarisation. Il est important de préciser qu'à haute température, le TCR n'étant plus linéaire, les valeurs données ne sont qu'approximatives. La mesure présentée permet tout de même de rendre compte de l'emballement thermique dans le nanofil.

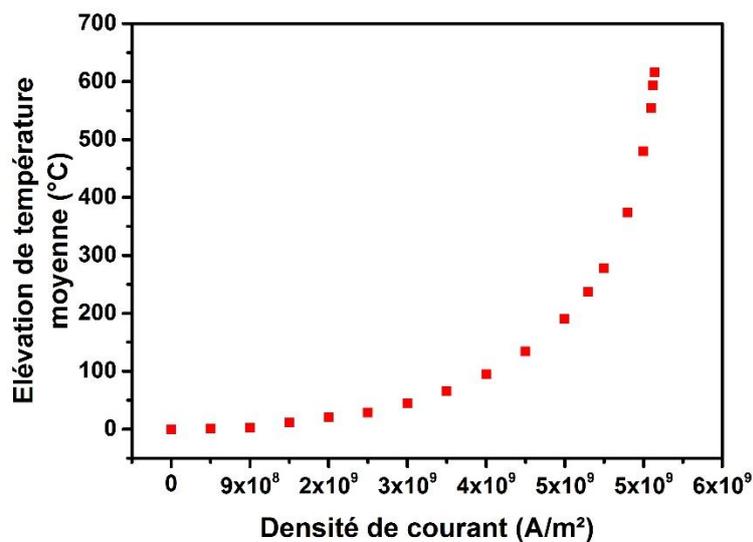


Figure 2.25 - Température moyenne dans un nanofil en fonction du courant de polarisation. Valeur obtenue par mesure DC de la résistance électrique.

Ce genre de rétroaction positive sur la température mène à un dispositif extrêmement fragile et sensible aux pics de courant qui peuvent provoquer la fusion du silicium. La Figure 2.26 montre un exemple de dispositif NEMS ayant reçu une décharge électrostatique de forte intensité. Dans ce cas, la décharge est allée jusqu'à provoquer la fusion des ancrages et de la poutre résonante.

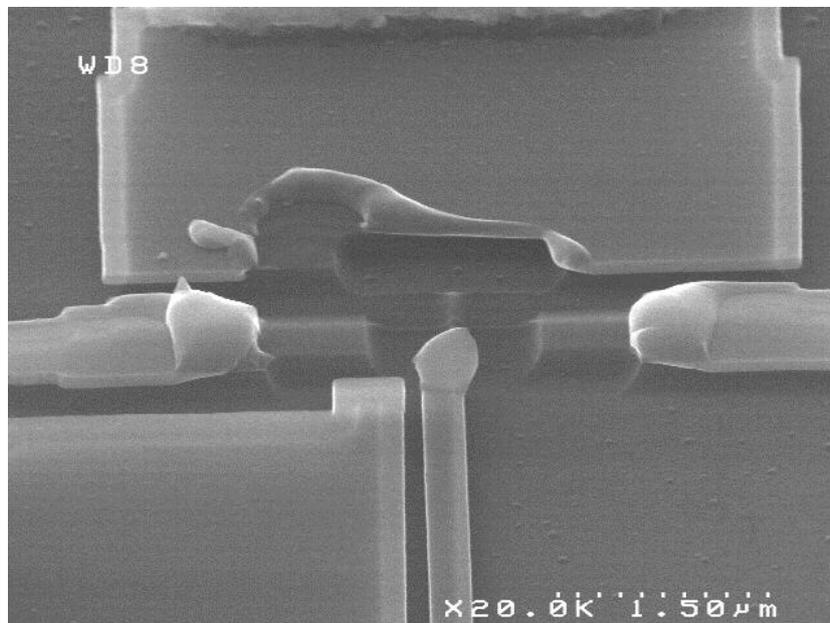


Figure 2.26 - Effet d'une décharge électrostatique sur les jauges de contraintes d'un résonateur NEMS

Outre ces effets non-linéaires à haute température, il nous faut quantifier l'impact des effets thermoélectriques sur le profil de température. Sous cette appellation sont regroupés les trois effets principaux permettant de décrire les phénomènes électriques agissant sur la température du système et inversement les phénomènes thermiques agissant sur son comportement électrique : les effets Peltier, Seebeck et Thomson.

L'effet Seebeck consiste en l'apparition d'une différence de potentiel aux jonctions entre deux matériaux conducteurs de nature différente lorsque ces jonctions sont à une température différente. Son application la plus connue reste comme moyen de mesure d'écart relatif de température<sup>42</sup>. L'effet Peltier peut quant à lui être assimilé à l'effet réciproque de l'effet Seebeck : une différence de température apparaît entre deux jonctions traversées par un courant.

En 1851, Thomson (Kelvin) pousse plus loin la compréhension de ces deux phénomènes en mettant au jour l'effet qui porte aujourd'hui son nom. Il consiste en l'apparition d'un courant électrique dans un matériau lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température et est parcouru par un flux de chaleur. A l'inverse, il y a création de chaleur dans un matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un courant. Il permet en fait de faire le lien entre

---

<sup>42</sup> Il ne pourra que donner une différence de température, sans préciser sa valeur absolue

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

les deux effets précédents et à la différence de ceux-ci s'applique également en l'absence de jonction. L'équation (2.59) lie alors la puissance échangée avec le milieu extérieur par effet Thomson au gradient de température et au courant.

$$P_{Thomson} = -I\tau \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.60)$$

Où  $I$  est le courant parcourant le matériau et  $\tau$  le coefficient de Thomson, donné en V/K. Par abus de langage on parle quand même d'effet Seebeck pour définir l'effet Thomson dans le sens de la création d'un courant électrique induit par un gradient de température et d'effet Peltier dans le sens d'un échange thermique induit par un courant électrique [60].

L'étude de ces phénomènes dans les milieux de basse dimensionnalités tels que les couches minces ou les nanofils fait l'objet de nombreuses recherches [61]. L'utilisation de telles structures offre en particulier des performances prometteuses dans la récupération d'énergie de par leur capacité à générer des courants importants grâce à un coefficient Seebeck plus élevé que dans le matériau massif, tout en limitant les pertes de chaleur du fait de leur faible conductivité thermique [35].

Dans notre système, le barreau étant traversé par un courant et étant soumis à un gradient de température, les conditions sont réunies pour voir apparaître de tels phénomènes. Il est donc nécessaire de modéliser leur influence afin d'en évaluer la portée sur le comportement thermique et électrique du système. L'effet Seebeck sera responsable de la création d'un courant opposé au gradient thermique, tandis que l'effet Peltier provoquera l'apparition d'un flux de chaleur.

Ce terme de création de puissance peut être intégré à l'équation de la chaleur qui s'écrit alors :

$$\kappa_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I\tau}{V} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{G_{gaz}T}{V} + \frac{P_Q}{V} = 0 \quad (2.61)$$

Une simulation FEM d'un tel système est réalisée et permet de rendre compte du phénomène. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau 2.10 :

**Tableau 2.10 - Paramètres de simulation (effet Thomson)**

| Paramètre                                  | Valeur                            |
|--|-----------------------------------|
| Longueur du nanofil                        | 40 $\mu m$                        |
| Conductivité thermique matériau (silicium) | 150 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ |
| Résistivité du matériau                    | 3 $\times 10^{-5} \Omega \cdot m$ |
| Densité de courant normale                 | 5 $\times 10^9 A \cdot m^{-2}$    |
| Coefficient Thomson                        | 225 $\mu V \cdot K^{-1}$          |

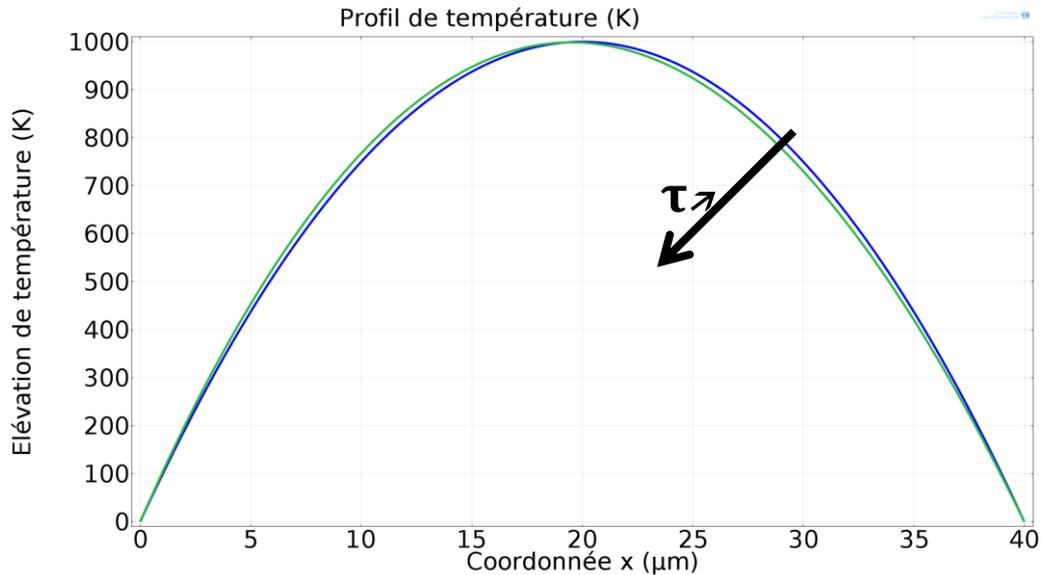


Figure 2.27 - Profil de température le long d'un nanofil en tenant compte de l'effet Thomson (en vert). Comparaison avec le profil de référence (en bleu)

Comme attendu, la simulation tenant compte de l'effet Thomson mène à un profil de température légèrement asymétrique sans pour autant être très déformé. Ceci nous permet de conclure à un impact faible des effets thermoélectriques sur le profil de température. Leur importance sera donc négligée par la suite.

### 2.2.8 Flambage thermique d'un nanofil de silicium

Dans le domaine des effets thermiques, les mécanismes thermomécaniques restent à identifier et à quantifier. De manière générale, tout matériau soumis à une variation de température, présente une variation de ses propriétés mécaniques, par exemple son module d'Young, sa dureté ou encore sa masse volumique. Ce dernier paramètre est particulièrement important dans le domaine des microtechnologies car il est directement à l'origine du coefficient d'expansion thermique des matériaux.

Ce coefficient est défini comme la dérivée du volume pris par le solide par rapport à sa température.

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (2.62)$$

A titre d'information il est de  $2.56ppm/K$  pour le silicium. Le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha_L$  est donné d'après le coefficient de dilatation volumique :  $\alpha_L = \frac{1}{3}\alpha_V$ .

Selon la structure étudiée, ce phénomène peut se traduire par une simple augmentation du volume de l'objet lorsque celui-ci dispose des degrés de liberté permettant son expansion. En revanche, lorsque la géométrie est fixée, des contraintes mécaniques peuvent apparaître avec l'augmentation de la température.

Dans le cas d'un pont suspendu à ses deux extrémités, les contraintes générées entraînent un flambage de la structure selon l'axe de plus faible rigidité (si on suppose un coefficient d'Young isotrope, dans l'axe de la dimension la plus faible).

La flèche au centre du pont est donnée par l'équation (2.63) [62] :

$$\delta_\sigma = t \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{\sigma}{\sigma_c} - 1 \right)} \quad (2.63)$$

Où  $t$  est la dimension du pont selon la direction de flambage,  $\sigma$  la valeur des contraintes dans le pont et  $\sigma_c$  la contrainte critique. Cette dernière, dérivée de la formule d'Euler définissant la charge critique [63], définit la valeur à partir de laquelle les contraintes sont suffisantes pour faire flamber le pont, elle est donnée par les paramètres géométriques et mécaniques du pont (équation (2.63)) [64]

$$\sigma_c = \frac{1}{3} \frac{E}{1 - \nu^2} \pi^2 \left( \frac{t}{L} \right)^2 \quad (2.64)$$

Où  $E$  est le module d'Young du matériau,  $\nu$  son coefficient de poisson et  $t$  et  $L$  respectivement l'épaisseur et la longueur du pont.

En ce qui concerne la contrainte donnée dans l'équation (2.63), on distinguera alors les contraintes résiduelles, dues à l'empilement multicouches et les contraintes thermiques, dues à l'échauffement du pont. On écrira ainsi :

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_{th} \quad (2.65)$$

Les contraintes résiduelles trouvent leur origine dans la fabrication du substrat SOI<sup>43</sup>. Le collage moléculaire entre le substrat et la plaquette silicium/isolant se faisant à haute température, des contraintes apparaissent lors de la descente en température.

Les contraintes thermiques sont quant à elles dues à l'expansion du silicium dans l'axe du nanofil. Cette expansion étant géométriquement empêchée par les ancrages. La valeur des contraintes est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{th} = \alpha_L E \Delta T \quad (2.66)$$

Où  $\alpha_L$  est le coefficient d'expansion thermique linéaire (selon l'axe du nanofil) et  $\Delta T$  la variation de température dans le pont.

En combinant les équations (2.63) et (2.66), on obtient alors l'équation liant l'élévation de température dans le matériau à la flèche.

$$\delta_\sigma = t \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{\Delta T}{T_C} - 1 \right)} \quad (2.67)$$

Où  $T_C$  est la température critique (analogue à la contrainte critique) et est donnée par l'équation (2.68).

$$T_C = \frac{\sigma_c}{\alpha_L E} \quad (2.68)$$

Afin de tenir compte des contraintes résiduelles, il est nécessaire d'ajouter un terme constant à la valeur de la température, ce qui nous mène finalement à l'équation (2.69).

$$\delta_\sigma = t \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{T_r + \Delta T}{T_C} - 1 \right)} \quad (2.69)$$

Où  $T_r$  est la température symbolisant la contrainte présente initialement dans le pont.

---

<sup>43</sup> Silicon On Insulator (Silicium sur Isolant), empilement d'une couche mince de silicium, d'une couche d'oxyde de silicium enterrée (BOX) et d'un substrat épais.

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

La Figure 2.28 représente l'évolution du déplacement donné par l'équation (2.69). Avant la contrainte critique, la déformation est linéaire, très faible et due uniquement à l'expansion thermique. Après que la température critique soit franchie, le flambage du pont survient pour relâcher les contraintes.

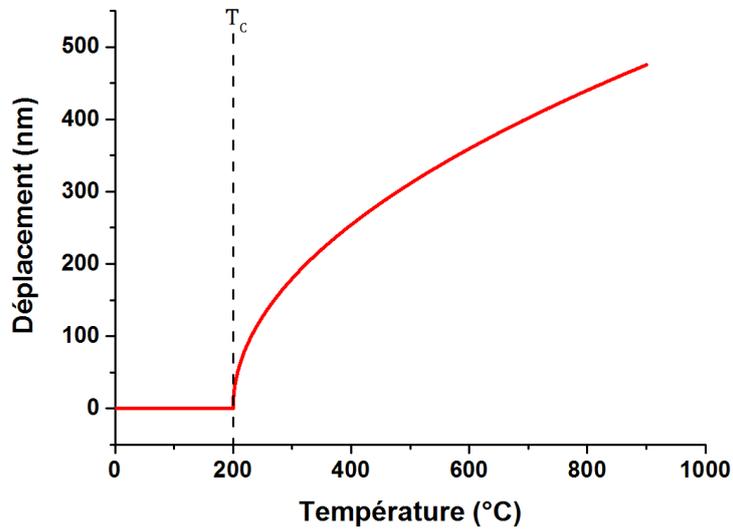


Figure 2.28 - Déplacement au centre du pont en fonction de la température. La température critique est arbitrairement prise à 200°C.

L'observation au MEB d'un nanofil, dont les dimensions sont résumées sur la Figure 2.29, permet d'illustrer le phénomène. Lors de cette mesure, aucun courant n'est appliqué au nanofil. La déflexion observable est uniquement due aux contraintes résiduelles qui sont donc supérieures à la contrainte critique.

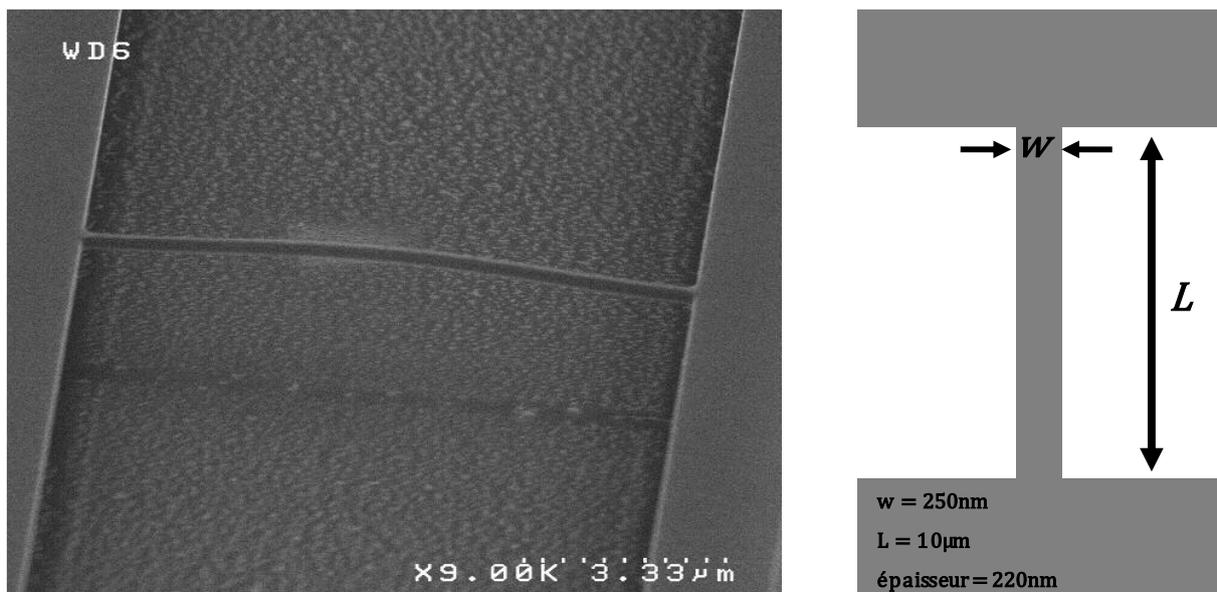


Figure 2.29 - Image MEB d'un nanofil de silicium après libération.

Afin de caractériser plus en détail cette déformation, le dispositif est placé dans un microscope à force atomique (AFM) dont la pointe parcourt le nanofil d'un ancrage à l'autre. Le profil de déflexion est alors observable. La mesure est réalisée sur un nanofil de 10 $\mu\text{m}$  de long puis sur un nanofil de 20 $\mu\text{m}$  de long, toutes autres dimensions égales par ailleurs (Figure 2.30)

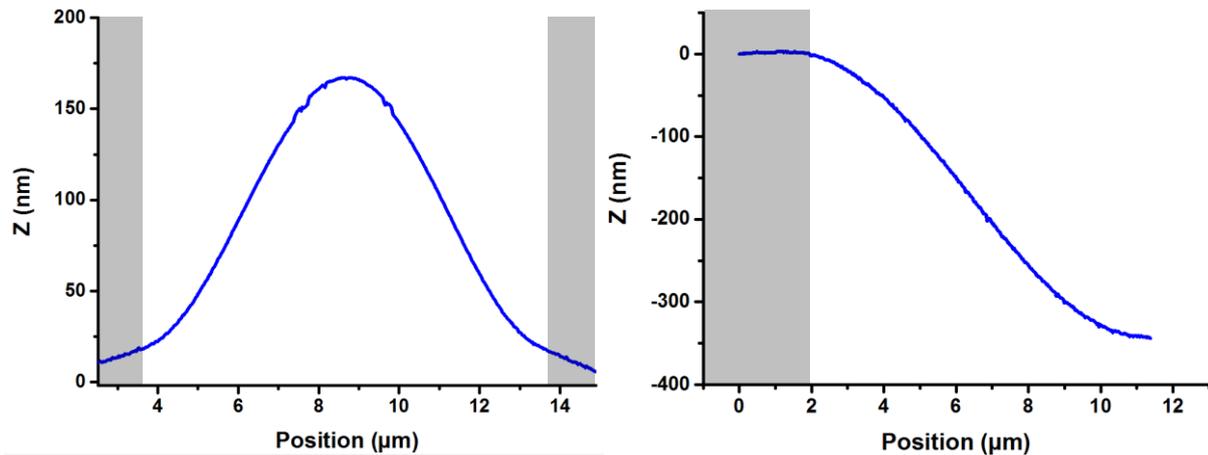


Figure 2.30 – Mesure à l'AFM du profil de déflexion d'un nanofil de 10 $\mu\text{m}$  de long (à gauche) et d'un nanofil de 20 $\mu\text{m}$  de long (à droite, demi-scan). Les parties grisées représentent les ancrages (dont une partie est libérée).

La première observation concerne le fait que le nanofil ne se déforme pas systématiquement dans le même sens. Cette déformation étant le fait d'une asymétrie de la structure, ce sont les imprécisions technologiques qui rendront le pont susceptible de se déformer dans un sens plutôt que dans un autre. Le second point concerne la valeur de la flèche, deux fois supérieure pour le fil de 20 $\mu\text{m}$  que pour le fil de 10 $\mu\text{m}$ , respectant ainsi la proportionnalité imposée par les équations (2.63) et (2.64) (en considérant  $\frac{\sigma}{\sigma_c} \gg 1$ ).

La même mesure peut également être réalisée tout en polarisant le nanofil afin de provoquer son auto-échauffement. La déflexion progressive du barreau peut ainsi être observée (Figure 2.31).

## Modélisation électrothermique d'un nanofil de silicium

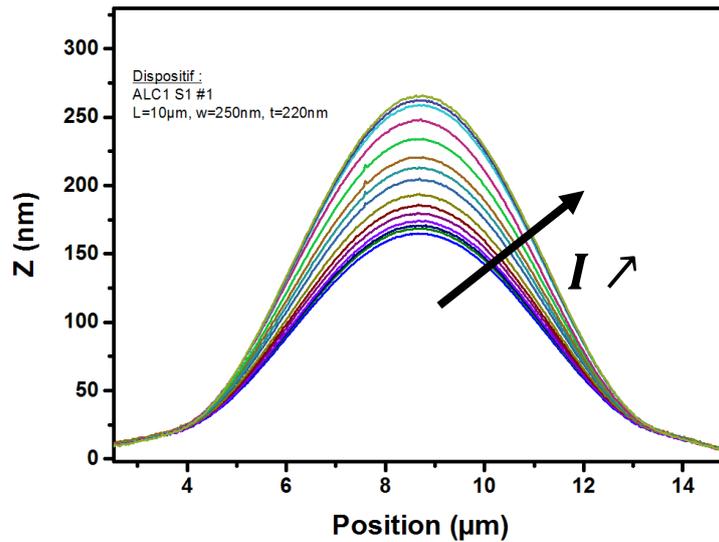


Figure 2.31 - Profil de déflexion du nanofil pour différentes températures. Mesure AFM.

En mesurant simultanément la valeur de la résistance électrique, il est alors possible de déterminer l'élévation de température moyenne dans le barreau et de tracer la flèche au centre du nanofil en fonction de celle-ci. (Figure 2.32)

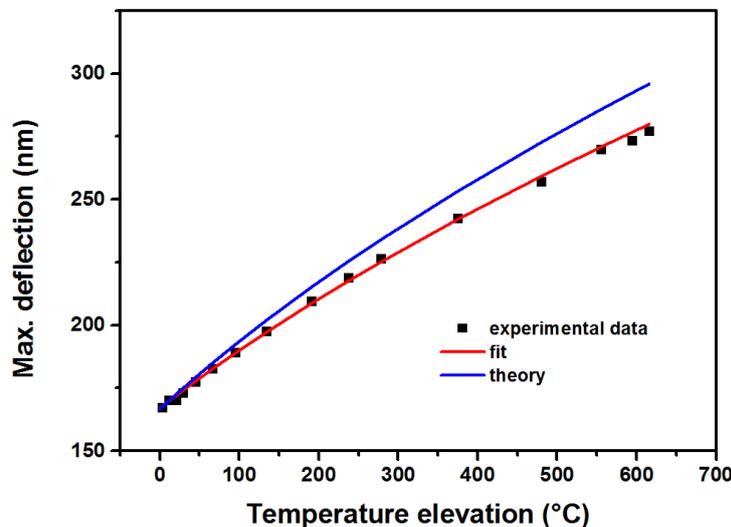


Figure 2.32 - Déflexion au centre du nanofil en fonction de la température. Comparaison entre la mesure réalisée (carrés noirs) et la déflexion théorique (courbe bleue) donnée par les équations (2.68) et (2.69). En rouge : fit en faisant varier la valeur de la contrainte résiduelle.

Dans ce cas, la mesure de la déflexion du nanofil non polarisé nous permet de remonter à la contrainte initiale en calculant la valeur de la contrainte critique et en utilisant l'équation (2.68). Il est alors possible de tracer la courbe théorique de déformation. Celle-ci suppose cependant des contraintes uniformes dans le barreau et donc une élévation de température constante sur toute la longueur du nanofil. Ceci n'étant pas vrai, la courbe théorique fait donc l'hypothèse de contraintes linéaires avec la température et donc d'un coefficient d'expansion thermique constant.

## 2.3 Phénomènes de bruit dans les nanofils de silicium

### 2.3.1 Définition et intérêt

En traitement du signal, le bruit désigne une variation non souhaitée et aléatoire pouvant être subie par les signaux. Dans un capteur, il est un paramètre essentiel déterminant la limite de détection de celui-ci. On parlera de bruit gaussien lorsque sa densité de probabilité suit celle d'une distribution gaussienne (équation (2.70))

$$p(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(z-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.70)$$

Où  $p(z)$  est la densité de probabilité de la variable  $z$ ,  $\sigma$  et  $m$  respectivement l'écart-type et la moyenne de la gaussienne. Par la suite, tous les bruits étudiés satisfaisant cette condition, les valeurs données correspondront à l'écart-type de la gaussienne.

Ces variations aléatoires ont de multiples sources et peuvent être modélisées à partir de lois physiques ou empiriques.

### 2.3.2 Sources de bruit

Les capteurs de conductivité thermique sont des capteurs résistifs. Leur résistance est déterminée en leur imposant un courant et en mesurant la différence de potentiel qui en résulte. Trois sources principales de bruit électrique (i.e. qui agissent sur la tension aux bornes du nanofil) peuvent être identifiées :

- (i) Le bruit de Johnson ou bruit thermique
- (ii) Le bruit de Flicker ou bruit en  $1/f$
- (iii) Le bruit de l'électronique de mesure et d'excitation

#### Bruit de Johnson :

Ce bruit blanc est caractéristique de tout élément résistif [65]. Il trouve son origine dans l'agitation thermique des porteurs de charge qui provoque une fluctuation de leur mobilité (théorème de fluctuation-dissipation [66]) et induit, en fin de compte, une fluctuation de la résistance électrique de l'élément. Il est indépendant de la tension aux bornes du nanofil et est donné par l'équation :

$$\Sigma_J = \sqrt{4k_bTR} \quad (V^2.Hz^{-1}) \quad (2.71)$$

Où  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  et  $R$  sont respectivement la température et la valeur de la résistance électrique.

La Figure 2.33 présente une mesure de densité spectrale de puissance (DSP) de la tension aux bornes d'un nanofil non polarisé pour différentes valeurs de température.

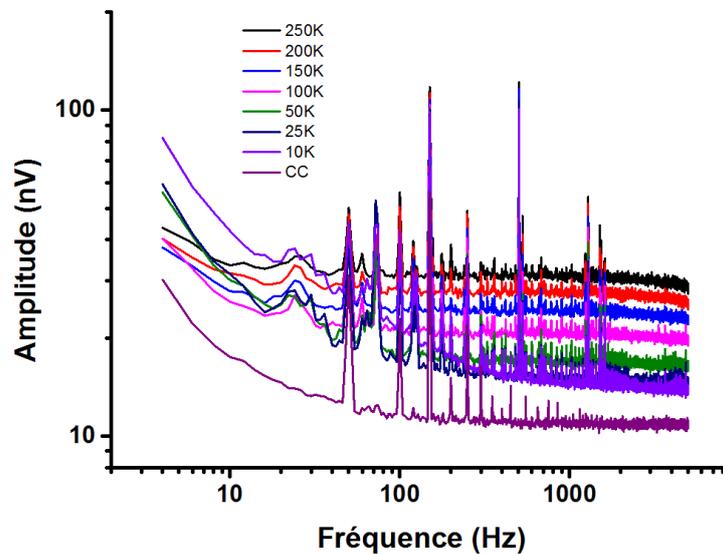


Figure 2.33 - Densité spectrale de puissance aux bornes d'un nanofil non polarisé pour différentes valeurs de température

La mesure fait clairement apparaître la diminution du palier de bruit blanc quand la température diminue. La valeur de ce palier est tracée en fonction de la température sur la Figure 2.34. Afin de calculer sa valeur on lui soustrait (en puissance) le bruit intrinsèque du montage de mesure déterminé en mettant celui-ci en court-circuit (courbe annotée CC sur la Figure 2.33)

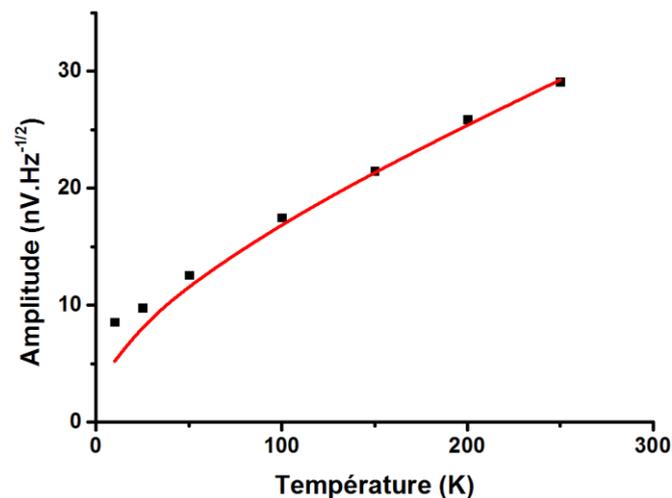


Figure 2.34 - Bruit de Johnson aux bornes d'un nanofil de silicium en fonction de la température

En rouge est tracée la courbe théorique donnée par l'équation (2.71). On note qu'à basse température, les points de mesure divergent de la courbe théorique. Cette mesure indique probablement que le montage cryogénique ne permet pas la stabilisation à des températures inférieures à 50K. Ces points de mesure sont donc à prendre avec prudence.

Bruit de Flicker :

Ce bruit rose (qui lui donne l'appellation de « bruit en 1/f ») est lié à la fluctuation de la mobilité des porteurs de charges [67]. Son origine précise reste cependant à ce jour d'origine mal connue [68] et n'est probablement pas liée à un seul phénomène. L'impact de ces phénomènes dépendra par ailleurs du type de conduction prépondérant dans le système (de surface ou de volume). Des spéculations sont notamment faites sur un lien avec la qualité cristalline du matériau, son état de surface ou encore l'uniformité du dopage. Son expression s'appuie sur un coefficient empirique : le coefficient de Hooge (H). Dans le cas d'un conducteur traversé par un courant continu  $I$ , sa valeur est donnée par l'équation (2.72) :

$$\Sigma_F = \frac{HR^2 I^2}{Nf} \quad (V^2.Hz^{-1}) \quad (2.72)$$

Où  $R$  est la valeur de la résistance électrique,  $N$  le nombre de porteurs et  $f$  la fréquence.

Il est à noter que sa valeur dépendant du nombre de porteurs, il pourra se révéler prépondérant dans les nanostructures dans certaines conditions.

La Figure 2.35 montre une mesure de bruit réalisée sur un nanofil de silicium polarisé à l'aide d'un courant croissant. L'observation de la pente à basse fréquence permet de mesurer le coefficient de Hooge de ce dispositif et de vérifier la loi de proportionnalité liant l'amplitude du bruit (en tension) au courant de polarisation.

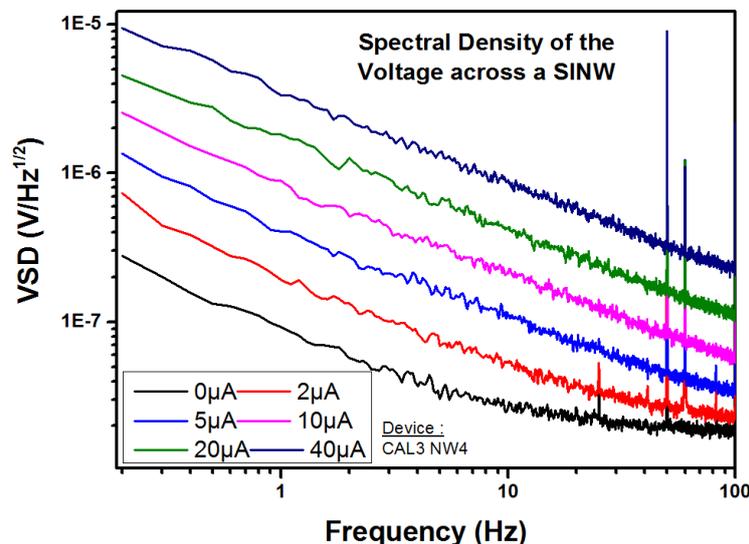


Figure 2.35 - Densité spectrale de puissance (DSP) de la tension aux bornes d'un nanofil traversé par un courant constant. Mesure pour des valeurs de courant comprises entre 0 et 40µA.

Ici la mesure réalisée mène à un facteur de Hooge d'environ  $5 \times 10^{-5}$ . Des valeurs plus faible, de l'ordre de  $1 \times 10^{-6}$  peuvent cependant être atteintes [69].

### Bruit de l'électronique

Ce bruit blanc est indépendant du capteur. Le terme regroupe l'ensemble des bruits liés aux instruments permettant la polarisation du capteur ou la mesure du signal de détection. A titre d'exemple, les amplificateurs bas bruit des équipements de détection synchrone présentent un bruit résiduel ramené en entrée d'environ  $8nV.Hz^{-\frac{1}{2}}$ .

Le bruit total aux bornes du nanofil est calculé en effectuant la somme des densités spectrales de puissance.

$$\Sigma_{tot} = \Sigma_J + \Sigma_F + \Sigma_e \quad (V^2.Hz^{-1}) \quad (2.73)$$

Par la suite, afin de calculer la valeur de bruit effective sur le signal de mesure il sera nécessaire de tenir compte des paramètres de détection et en particulier du temps d'intégration du système. Ce point sera présenté plus en détail dans le chapitre suivant qui aborde la conception de capteur.



# Chapitre 3 : Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

La modélisation physique des nanostructures qui serviront de base à la conception d'un capteur de conductivité thermique étant posées, ce chapitre s'attache à décrire les étapes menant à la réalisation d'un système de détection de gaz. Dans un premier temps, c'est l'utilisation d'un simple nanofil en tant que jauge de pression qui sera développée. Puis l'ensemble des étapes permettant la réalisation d'un TCD fonctionnel, de la conception jusqu'à la caractérisation, en passant par les étapes de réalisation technologique seront détaillées.

## 3.1 Conception d'une jauge Pirani

Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, l'utilisation de gaps de conduction thermique micro ou nanométriques entraîne une dépendance de la conductivité thermique du milieu gazeux en fonction de sa pression (éq. (2.48)). C'est sur ce principe que s'appuient les jauges Pirani, classiquement utilisées pour la mesure de vide poussé (jusqu'à  $10^{-7}$  mbar) [70].

Dans cette partie, nous démontrons l'utilisation de nanofils de silicium en tant que jauge de pression. L'objectif est de déterminer la gamme de fonctionnement d'un tel capteur ainsi que ses performances. Cette étude nous permettra par la même occasion de quantifier plus précisément l'impact de ce phénomène sur le fonctionnement en TCD et d'introduire les méthodes de détection utilisées par la suite.

### 3.1.1 Principe de fonctionnement d'une jauge Pirani

Comme pour les TCD, les jauges Pirani reposent sur une mesure de la résistance électrique d'un filament chauffé par effet Joule. La mesure de la pression, se fait de manière indirecte, en déterminant la quantité de chaleur dissipée par l'environnement gazeux. Plusieurs exemples de micro-jauges pirani reposant sur l'utilisation de ponts ou de membranes suspendues existent dans la littérature [36], [37], [71].

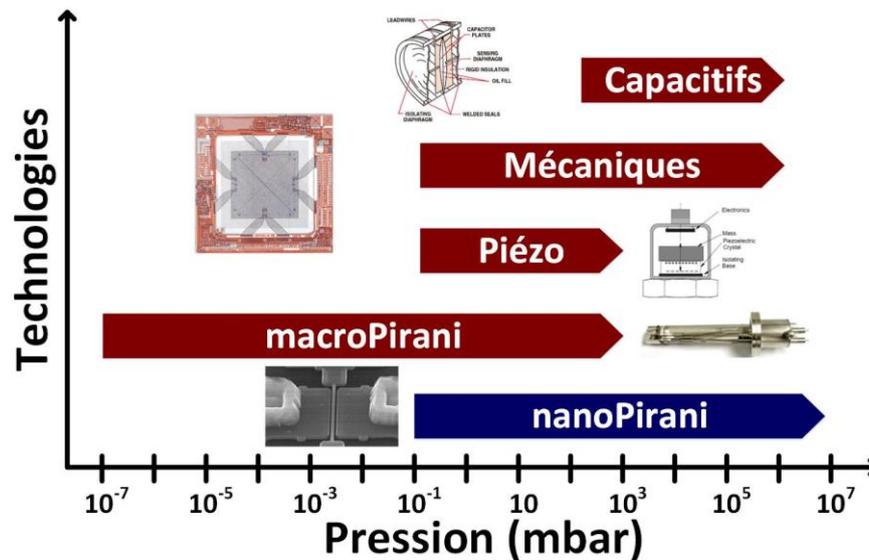


Figure 3.1 - Positionnement des jauges Pirani par rapport aux autres technologies de capteur de pression

Afin de simplifier le problème, nous reprendrons ici le modèle analogue thermique/électrique développé dans le chapitre précédent. L'élévation de température dans un filament traversé par un courant s'écrit :

$$\Delta T = \frac{RI^2}{G} \quad (3.1)$$

Où  $G$  représente la conductance thermique du système et contient un terme relatif aux échanges par le gaz et un terme relatif aux échanges par le matériau formant le filament (on suppose ici que les autres modes de dissipation sont négligeables) soit :

$$G = G_g + G_s \quad (3.2)$$

Cette élévation de température entraîne alors une modification de la résistance électrique du filament par le biais du TCR. Ainsi, une relation apparaît, qui lie la résistance électrique du filament à la conductance thermique du gaz.

$$R = R_0(1 + \alpha\Delta T) = R_0 \left( 1 + \frac{\alpha R_0 I^2}{G_g + G_s} \right) \quad (3.3)$$

Lorsque la conduction thermique en milieu gazeux passe du régime continu au régime de raréfaction, la conductivité thermique et donc la conductance thermique du gaz sont modifiées provoquant une variation de la résistance électrique.

Une mesure est réalisée sur un nanofil de silicium de 40 $\mu\text{m}$  de long pour une section de 220x250nm<sup>2</sup>. Le schéma électrique, très simple, emploie une mesure classique de résistance 2 points. Un SMU (Source Measurement Unit) est employé afin d'imposer un courant tout en mesurant la résistance électrique. Dans un premier temps, la caractéristique R(I) peut être tracée permettant d'observer la réponse thermique du dispositif.

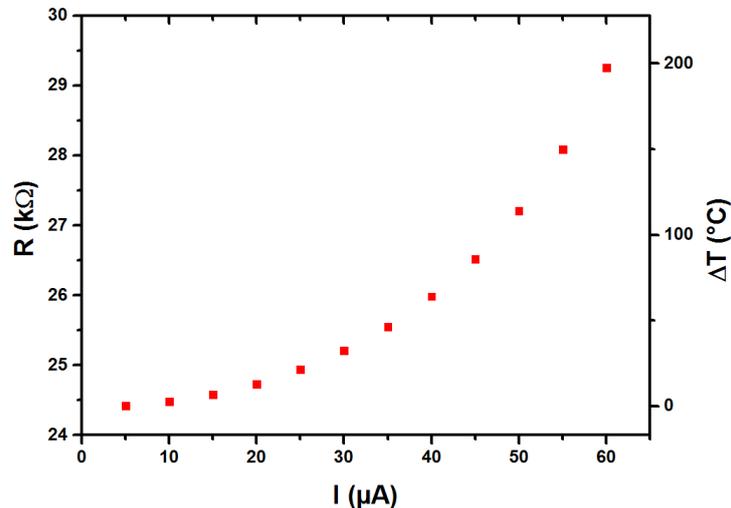


Figure 3.2 - Variation de résistance et élévation de température associée en fonction du courant de polarisation DC.

Une nouvelle fois, cette mesure nous permet de vérifier la réponse quadratique du dispositif. La résistance électrique, partant d'une valeur stable à faible courant, augmente au fur et à mesure que le courant imposé pour la mesure est élevé. En considérant le TCR mesuré précédemment, il nous est également possible d'évaluer l'élévation de température moyenne dans le dispositif en fonction du courant (échelle de droite sur la Figure 3.2).

Afin de garder une élévation de température faible, et d'éviter ainsi les phénomènes non linéaires qui pourraient intervenir (cf. 2.2.7), un courant de 20 $\mu\text{A}$ , correspondant à une élévation de température moyenne d'une dizaine de degrés, est employé pour la caractérisation en pression. Le nanofil est placé dans une enceinte dans laquelle un vide de l'ordre de quelques 10<sup>-5</sup> mbar est réalisé. Une fois cette pression atteinte, une remontée en pression est opérée à l'aide d'une vanne microfluidique.

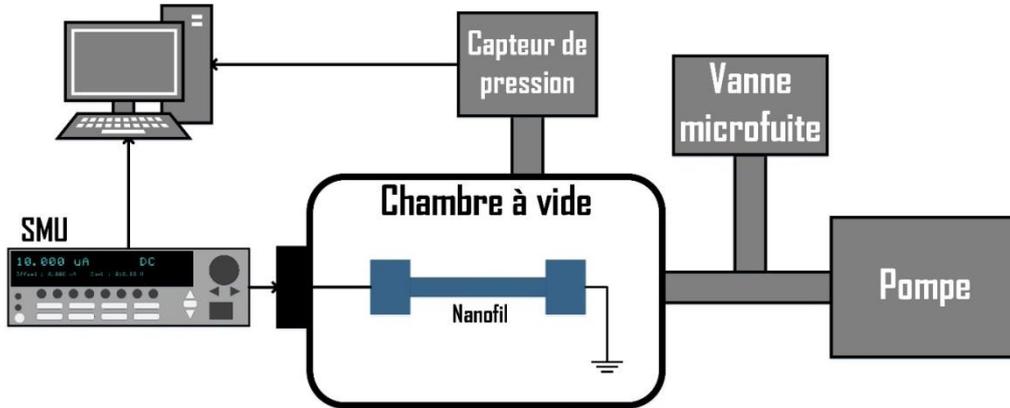


Figure 3.3 - Schéma de principe du banc de test des nanofils utilisés en jauge Pirani

La pression dans la chambre est mesurée à l'aide d'un capteur piézoélectrique, indépendant du type de gaz et sensible sur une gamme allant de 0.1mbar à 1bar. Simultanément la résistance électrique du nanofil est mesurée. La courbe de réponse en pression  $R(P)$  peut alors être tracée (Figure 3.4).

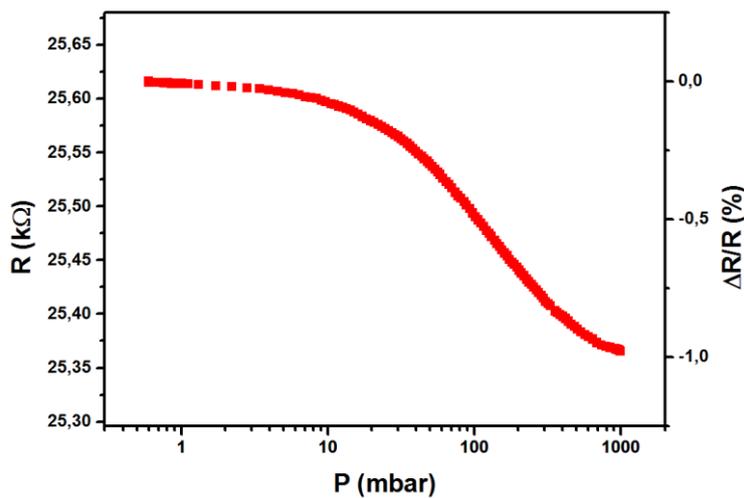


Figure 3.4 - Résistance électrique du nanofil (et variation de la résistance électrique) en fonction de la pression dans la chambre.

Une diminution de la valeur de la résistance est observée avec l'augmentation de la pression, traduisant l'augmentation de la dissipation de chaleur par le gaz. La sensibilité relative de la résistance électrique en fonction de la pression s'obtient alors en dérivant la courbe de réponse du capteur:

$$S = P \frac{\partial R}{\partial P} (\Omega. ppm^{-1}) \quad (3.4)$$

Le capteur présentant une réponse non linéaire, cette sensibilité dépend de la pression. Faible à basse pression, elle présente un maximum au point d'inflexion de la courbe de réponse avant de diminuer lorsque la pression augmente et que le dispositif atteint le régime de conduction thermique continu.

Dans ce mode de transduction, la température est connue par la mesure d'une variation de résistance proportionnelle à la température. Ainsi, lorsque le courant de polarisation du dispositif est augmenté, la dynamique de variation et donc la sensibilité du dispositif le sont également.

Pour illustrer cela, on représente sur les graphiques ci-dessous respectivement la variation relative de résistance (par rapport à la résistance à faible pression) en fonction de la pression et la sensibilité de la résistance électrique en fonction de la pression pour différents courants de polarisation.

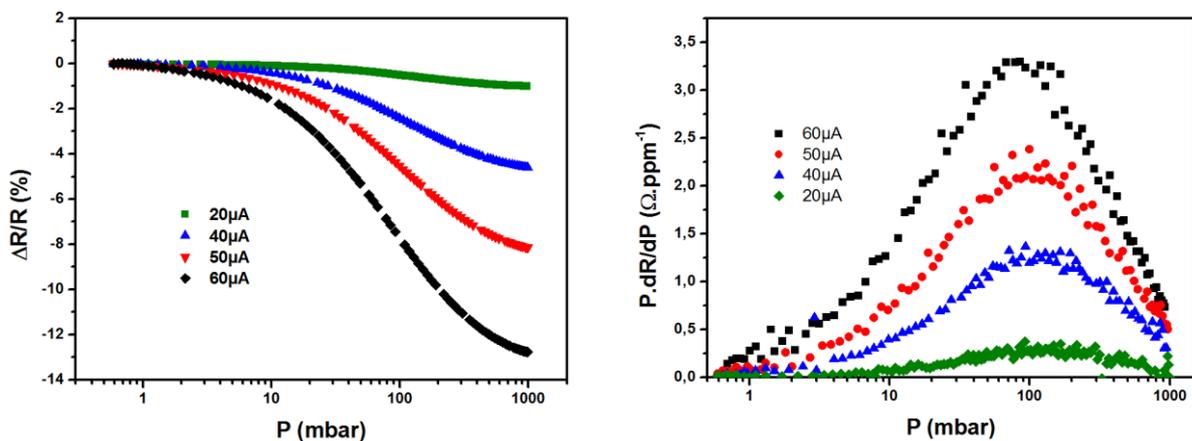


Figure 3.5 - Courbe de réponse (à droite) et de sensibilité du nanofil (à gauche) en fonction de la pression dans la chambre pour différents courants de polarisation.

Dans le cas d'une polarisation par un fort courant, l'autoéchauffement, plus important, augmente l'amplitude des variations de température et donc de résistance électrique ce qui permet d'augmenter la sensibilité du capteur.

### 3.1.2 Influence de l'espèce gazeuse

Comme nous l'indiquons dans le chapitre précédent, la conductivité thermique du gaz et son libre parcours moyen sont deux paramètres qui impactent de manière importante la réponse du capteur. Celui-ci est donc généralement calibré pour une espèce gazeuse spécifique.

Afin de caractériser plus précisément le comportement de notre capteur et de pouvoir anticiper son fonctionnement en tant que TCD, la courbe de transition de la conductivité thermique du gaz est mesurée pour trois gaz différents : l'hélium, molécule de petite taille, et de libre parcours moyen important (de l'ordre de 170nm), l'azote, moins conducteur et dont le libre parcours à pression et température ambiantes est plus faible (de l'ordre de 60nm), et l'argon, présentant un

libre parcours moyen proche de celui de l'azote, mais présentant une conductivité thermique en régime continu inférieure. L'hélium présentera donc probablement une pression de transition supérieure aux autres gaz caractérisés.

Comme nous le montrions dans le chapitre précédent, il est possible d'obtenir une valeur normalisée de la conductance thermique du gaz par rapport à la conductance thermique du silicium (en supposant que les autres sources de pertes sont négligeables). Cette valeur est donnée par l'équation.

$$\frac{G_g(P)}{G_{Si}} = 1 - \frac{\Delta T_{moy}(P \rightarrow 0)}{\Delta T_{moy}(P)} \quad (3.5)$$

L'élévation de température moyenne étant proportionnelle à la variation de résistance électrique, nous pouvons finalement écrire :

$$\frac{G_g(P)}{G_{Si}} = 1 - \frac{\Delta R(P \rightarrow 0)}{\Delta R(P)} \quad (3.6)$$

Où  $\Delta R = R - R_0$  est la variation de la résistance électrique par rapport à sa valeur lorsqu'aucun courant n'est appliqué (i.e. lorsqu'il n'y a pas d'autoéchauffement).

Nous pouvons alors retrouver la courbe de transition entre le régime de raréfaction et le régime continu et y appliquer le modèle empirique pour extraire les valeur de conductance normalisée en régime continu et de pression de transition. Pour rappel, l'équation du fit s'écrit :

$$\frac{G_g(P)}{G_{Si}} = \frac{G_g(P \rightarrow \infty)}{G_{Si}} \frac{1}{1 + \frac{P_{tr}}{P}} \quad (3.7)$$

Où  $G_g(P \rightarrow \infty)$  est la conductance thermique du gaz en régime continu.

La mesure est réalisée dans le cas d'un nanofil présentant une section de  $250 \times 250nm^2$  pour une longueur de  $10\mu m$ . Le gap de conduction thermique fait quant à lui  $1\mu m$  de large. La résistance mesurée étant importante (de l'ordre de la dizaine de  $k\Omega$ ), une mesure deux points est suffisante, la polarisation du fil en courant et la mesure sont donc réalisés par le même équipement (un SMU K2400).

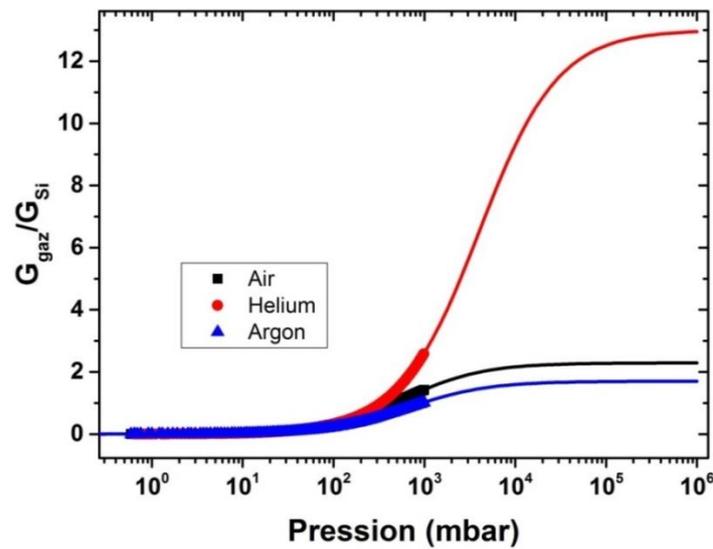


Figure 3.6 - Conductance thermique du gaz normalisée par rapport à la conductance thermique du silicium en fonction de la pression. Mesure et fit à l'aide de l'équation (3.7) pour l'air, l'hélium et l'argon.

Tableau 3.1 - Paramètres extraits

| Gaz   | Hélium | Air | Argon |
|---|--------|-----|-------|
| $P_{tr}$ (mbar)                             | 3980   | 600 | 670   |
| $G_{gaz}/G_{Si}$ ( $P \rightarrow \infty$ ) | 13     | 2,3 | 1,7   |

Au passage, le modèle analytique nous permet de vérifier le rapport entre les conductivités thermique des différents gaz en régime continu. Ainsi, le rapport  $\frac{\kappa_{He}}{\kappa_{Air}}$  est proche de 5,7 pour une valeur attendue de 5,9 et  $\frac{\kappa_{Ar}}{\kappa_{Air}}$  vaut environ 1,35 pour une valeur théorique de 1,5.

Comme prévu, l'hélium présentant un libre parcours moyen théorique beaucoup plus important que pour les autres gaz, sa pression de transition est beaucoup plus élevée. Ce point pourra s'avérer problématique par la suite, l'hélium pouvant être dans certaines gammes de pression et pour certaines largeurs de gap de conduction thermique, autant conducteur que les autres espèces gazeuses (ce qui supprime tout contraste entre celles-ci).

Il est également possible de vérifier la dépendance entre la pression de transition et largeur du gap de conduction thermique en reproduisant cette expérience sur des dispositifs présentant des gaps de taille variable.

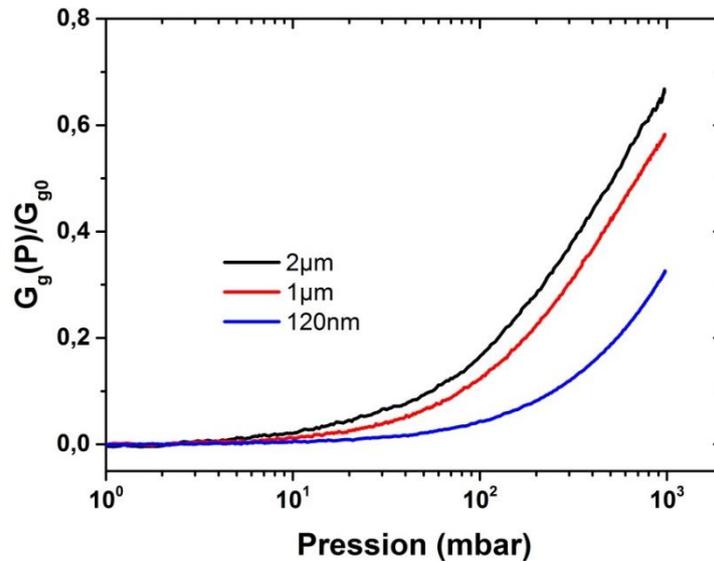


Figure 3.7 - Mesure de conductance thermique normalisée en fonction de la pression d'air pour différents gaps.

Afin d'illustrer le phénomène sans tenir compte du type de dispositif utilisé<sup>44</sup>, la valeur de la conductance est cette fois normalisée par rapport à sa valeur extrapolée en régime continu ( $G_{g0}$ ).

Il est intéressant de remarquer que pour le gap de 120nm, la conductance thermique à pression ambiante n'atteint que 25% de sa valeur en régime continu tandis que dans le cas d'un gap de 2µm il atteint 70% de sa valeur en régime continu. Ce point justifiera par la suite lors de la conception du TCD, l'utilisation de gaps de conduction thermique importants afin de ne pas diminuer trop la sensibilité du capteur. Le Tableau 3.2 synthétise les valeurs de pression de transition extraites des mesures réalisées sous air et sous hélium.

Tableau 3.2 - Pression de transition en fonction de la largeur de gap pour l'air et pour l'hélium

| Gap             |        | 2µm  | 1µm  | 120nm |
|-----------------|--------|------|------|-------|
| $P_{tr}$ (mbar) | Air    | 500  | 700  | 2100  |
|                 | Hélium | 3300 | 4500 | 15000 |

### 3.1.3 Méthodes de transduction et mesures

Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, les structures étudiées présentent un temps de réponse extrêmement faible (ce point sera encore développé par la suite), permettant d'envisager l'utilisation de courants de polarisation modulés.

<sup>44</sup> Selon la largeur de gap, le dispositif est également différent en termes de longueur, épaisseur et de technologie de fabrication.

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

L'emploi d'un courant alternatif permet le recours à un principe de détection alternatif qui reprend le principe de la mesure  $3\omega$  et offre certains avantages en termes de détection par rapport à la mesure en courant continu. Nous pouvons lister :

- (i) La réduction drastique du signal de fond lié à la tension d'excitation, celle-ci étant fréquemment découplée du signal de détection. Cette diminution permet d'augmenter la dynamique de variation du signal de mesure.
- (ii) La réduction du bruit et de la dérive liés au signal d'excitation
- (iii) L'utilisation du comportement transitoire du système afin de réaliser une mesure alternative.

Dans ce mode de détection, une source de courant alternative est utilisée et la détection se fait au moyen d'un équipement de détection synchrone (LIA). Le schéma de mesure est décrit sur les Figure 3.8 et Figure 3.9. Une source de courant alternative (K6221) permet de polariser le dispositif tandis que la tension à ses bornes est simultanément démodulée et mesurée par un LIA (SR830).

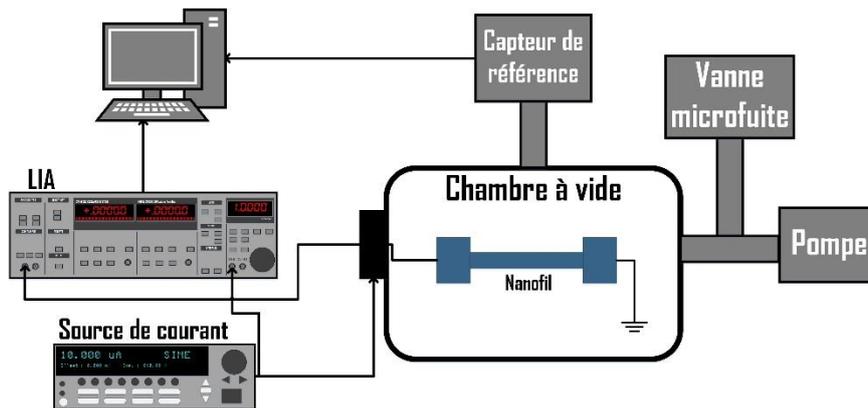


Figure 3.8 - Schéma du montage utilisé pour les caractérisations en courant alternatif.



Figure 3.9 - Photographie du banc de test sous vide

Le nanofil est alors soumis à une rampe en pression qui nous permet de tracer la caractéristique du signal en fonction de la pression. La Figure 3.10 montre une mesure de la variation du signal aux bornes du nanofil en fonction de la pression.

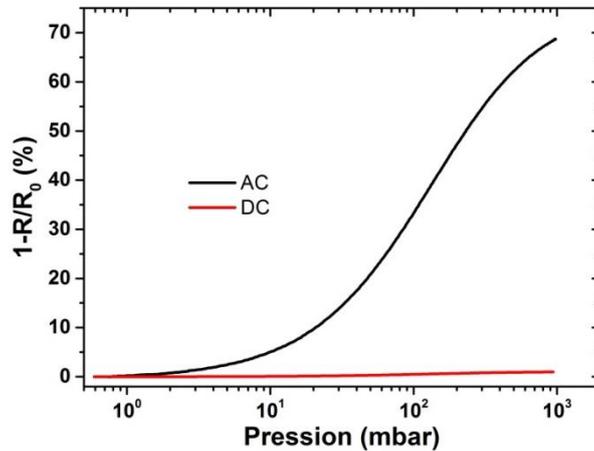


Figure 3.10 - Variation du signal de mesure en fonction de la pression. Comparaison entre les méthodes AC ( $3\omega$ ) et DC. Mesure réalisée sur un nanofil de  $40\mu\text{m}$  de long et de section  $220\times 250\text{nm}^2$ .

Une mesure équivalente est réalisée en DC afin de tracer la variation relative de la résistance électrique du même nanofil soumis à une rampe de pression. La comparaison montre clairement la plus grande sensibilité de la mesure en courant alternatif pour laquelle le signal de fond est fortement réduit.

Cette réduction du fond s'accompagne également d'une diminution de la dérive qui peut être illustrée en soumettant le dispositif à des paliers de pression. Le signal à  $\omega$  (qui contient le signal de fond ainsi qu'une partie du signal utile) et le signal à  $3\omega$  sont mesurés simultanément.

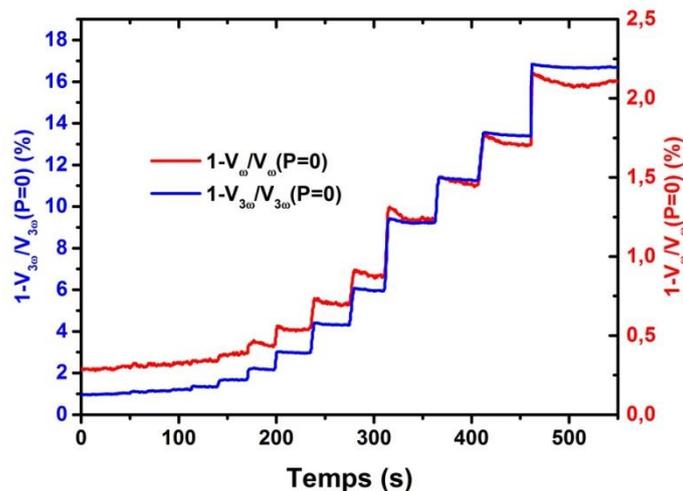


Figure 3.11 – Variation relative des signaux aux bornes d'un nanofil polarisé en courant alternatif et soumis à des paliers de pression.

Le signal mesuré à la fréquence d'excitation présente clairement une dérive beaucoup plus importante que la mesure sur la 3<sup>e</sup> harmonique pour laquelle le signal est beaucoup plus stable.

On note au passage une nouvelle fois la sensibilité beaucoup plus importante de la détection sur la 3<sup>e</sup> harmonique que sur le signal fondamental.<sup>45</sup>

### 3.1.4 Temps de réponse du capteur, transduction par la phase

Comme nous l'expliquions dans la partie précédente, les dispositifs utilisés présentent, de par leurs dimensions, un temps de réponse très faible. Celui-ci peut être caractérisé en soumettant un nanofil à un échelon de courant et en observant l'évolution de la réponse en tension (Figure 3.13).

Pour réaliser cette mesure il est nécessaire de s'affranchir des phénomènes d'atténuation électrique causés par l'utilisation de câbles coaxiaux. Ces derniers faisant office de capacité électrique, le système s'apparente à un filtre passe bas électrique (Figure 3.12).

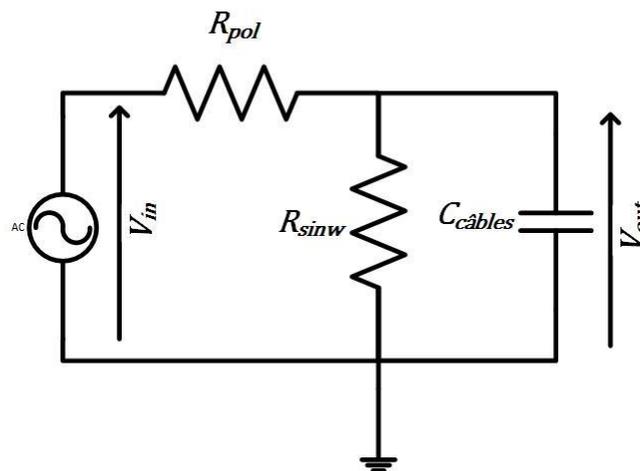


Figure 3.12 - Filtre passe bas engendré par la mesure de la tension aux bornes d'un nanofil à l'aide de câbles coaxiaux.

Lorsqu'un courant est imposé aux bornes du nanofil, la capacité se charge et l'établissement de la tension n'est pas immédiat. Celui-ci se fait avec un temps caractéristique qui dépend de la valeur de la capacité et de la résistance du dispositif et vaut :

$$\tau_{el} = R_{sinw} C_{câbles} \quad (3.8)$$

<sup>45</sup> On compare la mesure à  $\omega$  avec la mesure DC, les deux étant équivalentes en termes de composition du signal (fond + signal thermique).

Un nanofil simple tels que ceux utilisés jusqu'à présent fait quelques dizaines de  $k\Omega$ . La capacité d'un câble coaxial vaut aux alentours de  $100 \text{ pF} \cdot \text{m}^{-1}$  [72]. En considérant un câble de 1 mètre et un dispositif de  $20 \text{ k}\Omega$ . Le temps de réponse caractéristique du montage électrique est donc de  $2 \mu\text{s}$ . Comme nous le verrons par la suite, cette valeur étant proche du temps de réponse thermique du dispositif, le filtrage électrique risque donc de gêner la mesure.

Afin d'éviter ce type de comportement, des nanofils sont mis en parallèle pour diminuer la valeur de leur résistance globale. Les câbles coaxiaux sont quant à eux abandonnés au profit de paires torsadées, présentant une capacité linéique plus faible. Celles-ci sont prises les plus courtes possible afin d'obtenir une capacité la plus faible possible.

Un échelon de courant est appliqué en entrée et on observe à l'oscilloscope la réponse temporelle du système (Figure 3.13). Celle-ci fait clairement apparaître une réponse en tension progressive du système.

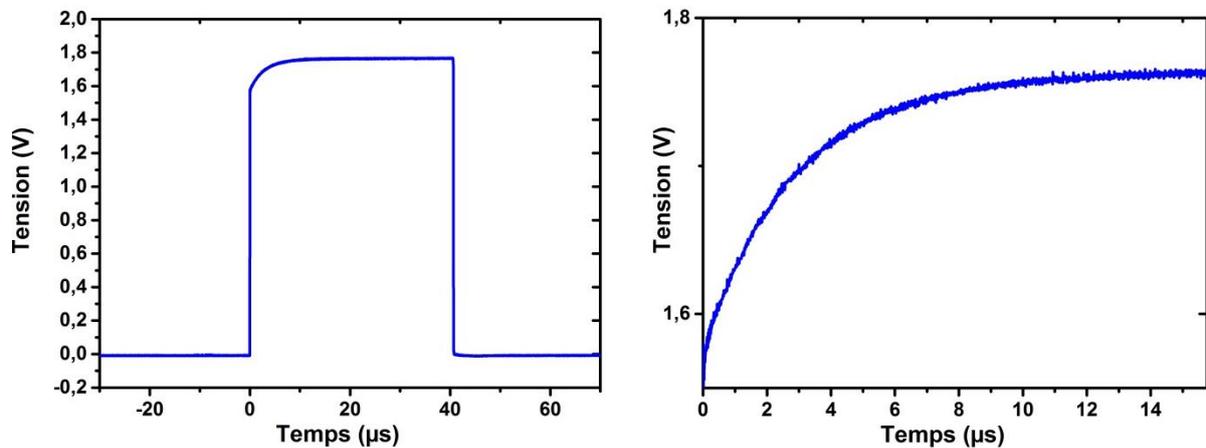


Figure 3.13 - A gauche : réponse du nanofil à un échelon de tension (mesure à l'oscilloscope). A droite : zoom sur la réponse thermique

Un fit de la mesure avec une fonction exponentielle nous permet ensuite de caractériser le temps de réponse thermique du système  $\tau_{th}$  donné par l'équation :

$$V = C \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + V_0 \quad (3.9)$$

Où  $\tau$  est la constante de temps du système,  $V_0$  la tension à l'instant  $t = 0$  et  $C$  la valeur de la différence  $V - V_0$  en régime stationnaire.

Lorsque le dispositif est placé sous vide, sa constante de temps est d'environ  $3 \mu\text{s}$ . Cependant, celle-ci étant dépendante de la nature des échanges thermiques, elle change lorsque le nanofil est placé dans un environnement gazeux.

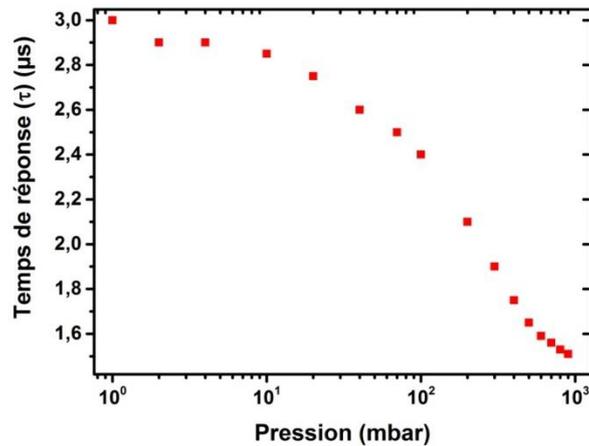


Figure 3.14 - Temps de réponse du système en fonction de la pression d'air dans la chambre. Mesure réalisée sur un dispositif de 20µm de long.

Ainsi comme le montre la Figure 3.14, le temps de réponse du système présente une dépendance en fonction de la pression. C'est le passage d'un régime dans lequel toutes les pertes se font par conduction dans le nanofil lui-même à un régime dans lequel la conduction par le gaz devient dominante. Cette dernière se faisant plus rapidement, le temps de réponse diminue.

Lorsque le signal de polarisation est alternatif, l'existence d'un tel temps de réponse génère un déphasage entre le signal d'excitation et l'élévation de température. Il est aisément observable en réalisant un balayage en fréquence de la tension aux bornes du nanofil (Figure 3.15)

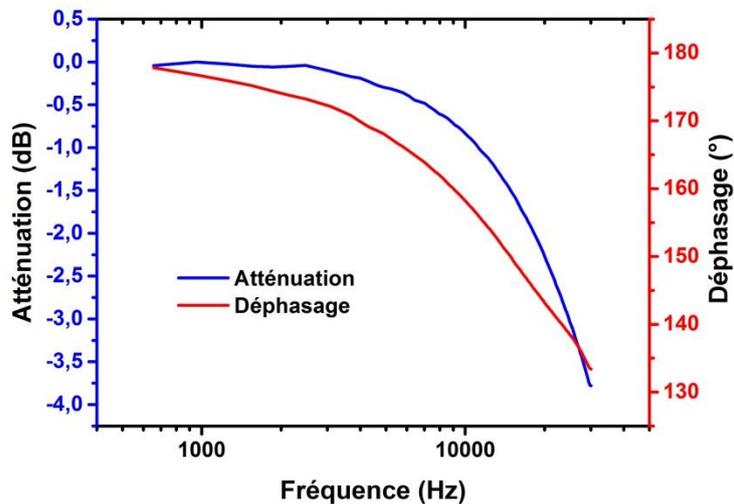


Figure 3.15 - Fonction de transfert thermique du système. Dispositif placé sous air (900mbar).

Lorsque la pression dans la chambre change, la constante de temps du système est également modifiée et la fonction de transfert thermique se trouve décalée (Figure 3.16).

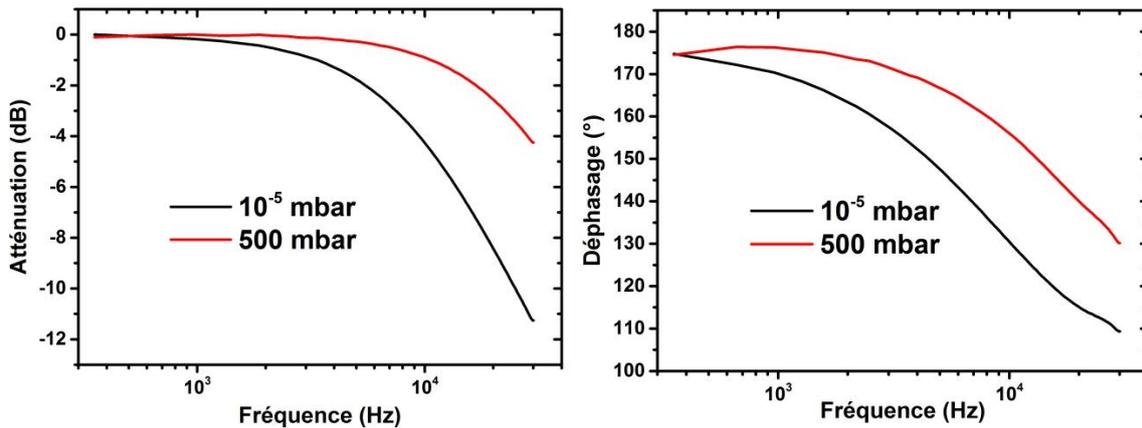


Figure 3.16 - Atténuation et déphasage du signal thermique en fonction de la fréquence. Comparaison des mesures sous vide (10<sup>-5</sup> mbar) et sous air (500 mbar)

Il est intéressant de noter que le déphasage ne s'arrête pas au palier attendu (correspondant à une variation de la phase de 90°) mais continue de diminuer. On suppose que cette « 2<sup>e</sup> pente » est due au filtrage passe bas électrique, toujours partiellement présent.

L'utilisation du modèle analogue électrique/thermique présenté au chapitre précédent permet d'analyser simplement ces courbes. Le problème n'étant plus quasi-statique on représente le nanofil et son gap comme un ensemble de résistances et de capacités thermiques mises en parallèle et soumises à un flux de chaleur.

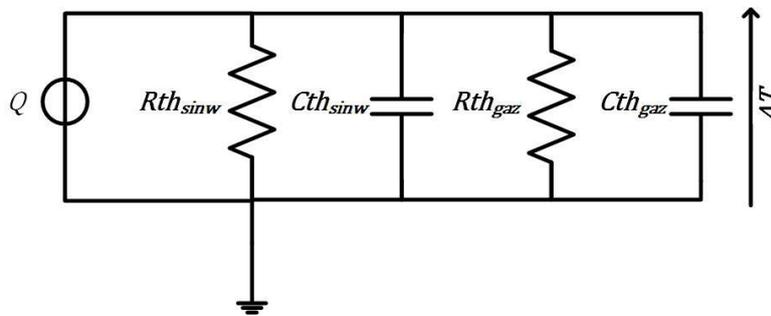


Figure 3.17 - Schéma équivalent électrique du système nanofil/gap

Le dispositif équivaut donc à un filtre passe bas thermique du 1<sup>e</sup> ordre et sa constante de temps vaut :

$$\tau_{th} = \frac{R_{th_{sinw}} R_{th_{gaz}}}{R_{th_{sinw}} + R_{th_{gaz}}} (C_{th_{sinw}} + C_{th_{gaz}}) \quad (3.10)$$

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

Lorsque le nanofil passe du vide à un environnement gazeux, la résistance thermique globale diminue<sup>46</sup> ce qui entraîne une diminution du temps de réponse thermique.

De la Figure 3.16 nous pouvons extraire la fréquence de coupure à -3dB (Tableau 3.3) et le temps de réponse caractéristique qui vaut :

$$\tau_{th} = \frac{1}{2\pi f_{cth}} \quad (3.11)$$

**Tableau 3.3 - Fréquence de coupure à -3dB et temps de réponse caractéristique du nanofil selon le milieu (nanofil de 40µm de long).**

|                        | $f_{cth}$ (Hz) | $\tau_{th}$ |
|------------------------|----------------|-------------|
| Vide ( $10^{-5}$ mbar) | 15000          | 10.5 µs     |
| Air (500 mbar)         | 45000          | 3.5 µs      |

Ce lien rend possible la mise au point d'un capteur de pression basé sur le comportement transitoire du nanofil. Un moyen simple, mettant à nouveau en œuvre l'utilisation d'un courant de polarisation modulé, consiste à mesurer le déphasage du signal thermique aux bornes du nanofil.<sup>47</sup> A noter qu'un système analogue, s'appuyant sur la mesure du temps de réponse d'un tel objet a déjà été démontrée [73].

Une mesure est réalisée en polarisant le nanofil à la fréquence de coupure du système sous vide. Le déphasage du signal est ensuite mesuré en fonction de la pression d'air dans la chambre (Figure 3.18).

---

<sup>46</sup> La capacité thermique globale augmente quand elle est très petite, la capacité thermique du nanofil étant très grande par rapport à celle du gaz situé dans le gap.

<sup>47</sup> La mesure de la fréquence de coupure par mesure ne se fait pas par mesure de l'atténuation. Cela nécessiterait de mesurer l'amplitude et de découpler l'effet « passe bas » de l'effet classique lié à la valeur de la température en régime stationnaire.

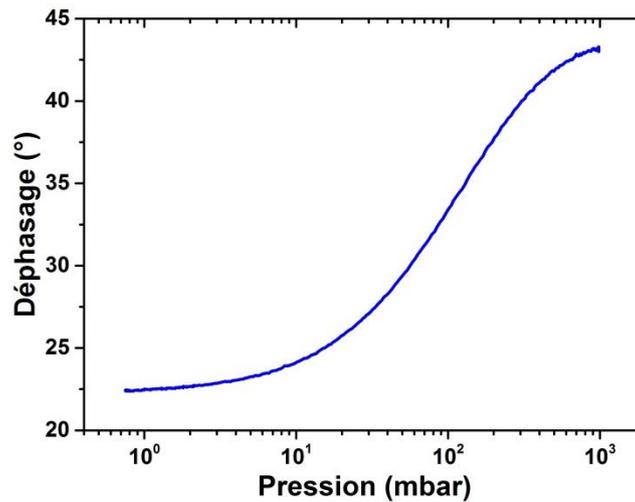


Figure 3.18 - Variation de la phase du signal  $3\omega$  aux bornes du nanofil en fonction de la pression dans la chambre

La sensibilité de ce mode de détection dépend bien évidemment de la fréquence de polarisation. Afin de nous en convaincre, nous pouvons tracer la variation de déphasage lors du passage du vide à la pression ambiante ( $\Delta\phi = \phi(P \rightarrow 0) - \phi(P_{atm})$ ) en fonction de la fréquence (Figure 3.19).

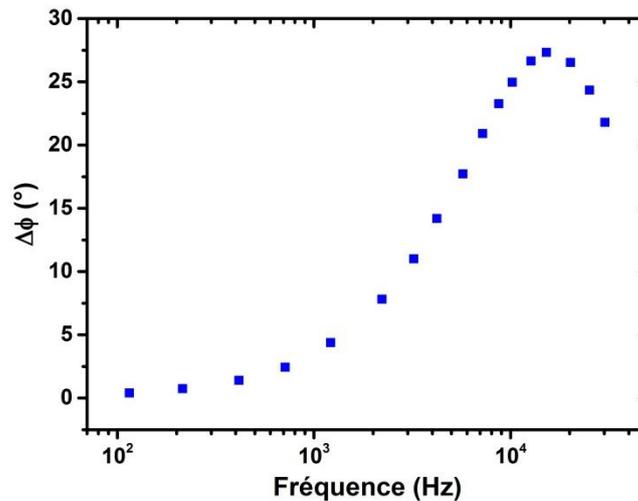


Figure 3.19 - Variation de phase lors du passage du vide à la pression atmosphérique en fonction de la fréquence du signal d'excitation

La sensibilité de ce mode de détection, très faible à basse fréquence, présente un maximum à la fréquence de coupure thermique du système avant de diminuer lorsque la fréquence devient plus élevée.

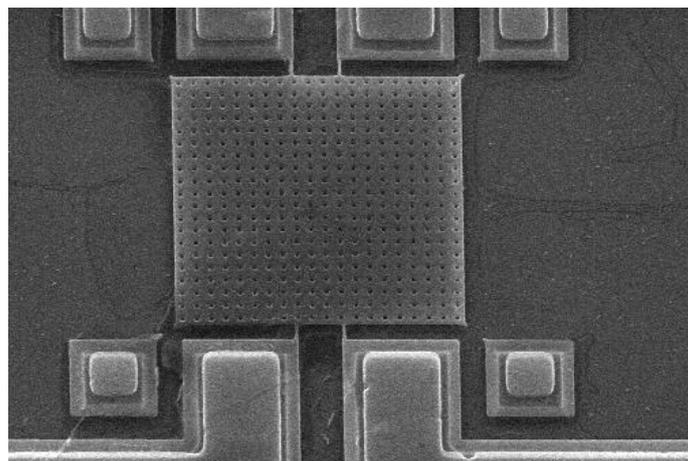
Cette méthode de mesure, s'appuyant sur la caractérisation du temps de réponse du système plutôt que sur la valeur finale de la mesure, peut présenter un intérêt dans la mesure où elle s'avèrera moins sensible aux phénomènes de dérive liés à l'instabilité de la résistance électrique

des nanofils de silicium. Ce point sera rediscuté par la suite dans le cadre des caractérisations de dispositifs utilisés en capteur de gaz.

La taille des dispositifs réalisés étant par la suite amenée à être diminuée, ces instabilités, liées notamment à l'état de surface des nanofils et à leur grand rapport surface/volume, seront donc un point particulièrement critique pour les générations de capteurs à venir. Ce point sera étudié plus précisément dans la partie consacrée à la caractérisation des TCD.

### 3.1.5 Propositions alternatives

La Figure 3.20 montre un exemple de capteur alternatif développé au cours de la thèse. Celui-ci repose sur l'utilisation d'un plateau en silicium, suspendu à l'aide de nanofils. La chaleur s'évacuant par conduction dans le matériau ne pouvant se faire qu'à travers ces nanofils, la structure présente une isolation thermique améliorée supposée lui donner une grande sensibilité à son environnement gazeux. Des membranes de ce type mesurant jusqu'à 100 $\mu\text{m}$  de côté ont été réalisées. Le gap de conduction thermique, situé sous la membrane fait 400nm.



**Figure 3.20 - Membrane suspendue par 4 nanofils. Les nanofils dans les angles, supposés augmenter la tenue mécanique, ont été surgravés.**

La structure est conçue pour un fonctionnement en mesure 4 points. La polarisation se fait par deux nanofils opposés tandis que la tension est mesurée entre les deux autres nanofils. De ce fait, la mesure obtenue se fait sur un objet très peu résistif (la membrane) mais très bien isolée et sensible à son environnement gazeux.

L'échauffement de l'ensemble de la structure étant assuré par les nanofils eux-mêmes, ce type de dispositif s'avère cependant peu optimisé pour l'utilisation en TCD. Dans un environnement à pression ambiante, la quantité d'échanges thermique à travers le gaz est en effet trop importante pour assurer un auto-échauffement de la membrane de plus de quelques dizaines de degrés sans que les nanofils, qui assurent l'échauffement de la structure, ne soient eux-mêmes à plusieurs centaines de degrés.

A basse pression en revanche, la quantité d'échanges étant limitée, la plaque en silicium peut atteindre une température suffisante pour permettre une utilisation en tant que capteur. La Figure 3.21 montre une mesure de la variation relative du signal thermique aux bornes d'une membrane en fonction de la pression de son environnement (air). A pression ambiante, la mesure montre que la part relative des échanges se produisant par conduction dans l'air est d'un peu plus de 93%. Un fit de la mesure à l'aide du modèle présenté plus tôt permet de déterminer qu'en régime de conduction continu cette valeur grimpe à plus de 98%.

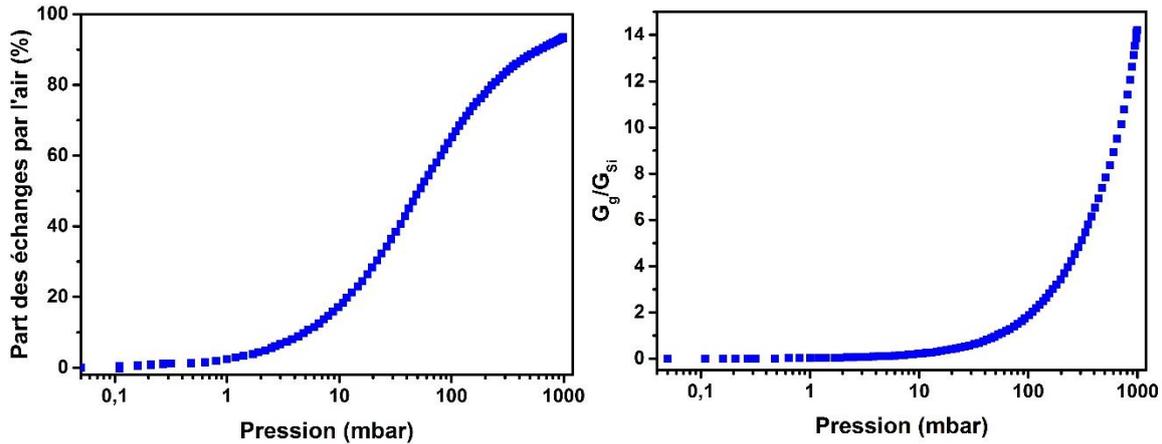


Figure 3.21 – A gauche : Part des échanges thermiques par conduction dans l'air ( $G_{gaz}/G_{tot}$ ) en fonction de la pression. A droite : Conductivité thermique normalisée ( $G_{gaz}/G_{Si}$ ) en fonction de la pression.

### 3.2 Conception d'un capteur de gaz

Les lois comportementales des nanofils servant de base à la réalisation du capteur et leur dépendance à la pression étant étudiées, il devient possible de déterminer précisément la caractéristique de leur réponse en fonction de leurs paramètres physiques ou géométriques. Le choix des dimensions se fait alors à l'aide de figures de mérite, qui représentent par exemple la sensibilité du capteur et son bruit en fonction des dimensions caractéristiques.

#### 3.2.1 Figures de mérite de bruit et de sensibilité

On rappelle que la sensibilité est définie comme la variation de signal induite par une variation de concentration en analyte dans le milieu. Soit :

$$S = \frac{\partial V}{\partial c} \quad (V \cdot ppm^{-1}) \quad (3.12)$$

Où  $V$  est la tension, exprimée en Volts et  $c$  la concentration d'analyte dans le milieu, adimensionnée (souvent exprimée en ppm ou en %). Au passage, on rappelle la chaîne de transduction qui permet au capteur de transformer une variation de concentration en variation de tension.



Figure 3.22 - Schéma de transduction d'un capteur TCD

Comme nous le verrons par la suite, le capteur présente une réponse linéaire dans la gamme des faibles concentrations. Ainsi, nous nous permettrons de donner la sensibilité du détecteur comme la variation de signal générée par 1ppm de variation de concentration et cette sensibilité sera supposée constante sur toute la gamme.

#### 3.2.1.1 Calcul de la conductivité thermique d'un mélange

La transduction d'une variation de concentration en analyte en une tension aux bornes du dispositif ne se faisant pas de manière directe, il est nécessaire de décomposer celle-ci en sous-étages, présentant chacun leur sensibilité propre (voir chapitre 1).

Selon le principe de détection des TCD, une variation de concentration en analyte entraîne une variation de la conductivité thermique du milieu. On définit ainsi une sensibilité de la conductivité thermique

$$S_{\kappa_{th}} = \frac{1}{\kappa_{mix}} \frac{\partial \kappa_{mix}}{\partial c} \quad (3.13)$$

Par souci de simplification, cette sensibilité est donnée normalisée par rapport à la conductivité thermique du milieu. Ce choix permet d'utiliser des variables adimensionnées et facilite par la suite l'intégration des différents étages de transduction les uns vis-à-vis des autres.

Cette sensibilité peut alors se calculer d'après les modèles donnant la conductivité thermique de mélanges gazeux. Le modèle de Hirschfelder [74] en particulier nous donne l'expression de la conductivité thermique d'un mélange de deux gaz :

$$\kappa_{mix} = \frac{\kappa_1}{1 + \frac{D_{11} x_2}{D_{12} x_1}} + \frac{\kappa_2}{1 + \frac{D_{22} x_1}{D_{12} x_2}} \quad (W.m^{-1}.K^{-1}) \quad (3.14)$$

Où  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  sont les conductivités thermiques des deux gaz composant le mélange,  $x_1$  et  $x_2$  les fractions molaires de ces gaz (avec  $x_1 + x_2 = 1$ ) et  $D_{ij}$  les coefficients de diffusion. Ces derniers étant donnés empiriquement.

En règle générale, les études sur les microTCD supposent des coefficients de diffusion identiques menant ainsi à l'expression simplifiée<sup>48</sup> :

$$\kappa_{mix} = \kappa_1 x_1 + \kappa_2 x_2 = \kappa_1 c + \kappa_2 (1 - c) \quad (W.m^{-1}.K^{-1}) \quad (3.15)$$

Et à la sensibilité  $S_{\kappa_{th}}$  :

$$S_{\kappa_{th}} = \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_2} \quad (3.16)$$

Cette expression fait apparaître la nécessité pour le capteur de travailler avec un gaz porteur présentant un contraste de conductivité thermique le plus élevé possible par rapport aux analytes d'intérêt. Dans le cas où l'hélium est employé comme gaz porteur ( $\kappa_g = 142 mW.m^{-1}.K^{-1}$ ), l'analyse du pentane ( $\kappa_g = 15 mW.m^{-1}.K^{-1}$ ) présentera ainsi une sensibilité de  $-0.89$ ,

---

<sup>48</sup> Ce point sera vérifié par la suite lors de la caractérisation des capteurs.

indiquant qu'une variation d'un ppm de la concentration en pentane dans le mélange, génère une diminution de 0.89ppm de la conductivité thermique du milieu.

Dans le cas où l'air est utilisé en gaz porteur ( $\kappa_g = 24mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ), cette valeur est divisée par un facteur 2.5, réduisant d'autant la sensibilité globale du capteur. En utilisant cette approche, le cas idéal est obtenu en employant l'hydrogène en tant que gaz porteur puisqu'il présente le contraste de conductivité thermique le plus important avec les analytes d'intérêt.

Par ailleurs, on notera que lorsque le contraste de conductivité thermique entre le gaz porteur et l'analyte est grand ( $\kappa_{gp} \gg \kappa_a$ ), la sensibilité varie peu avec la conductivité thermique de ce dernier, conférant au détecteur une réponse uniforme en fonction du type de gaz.

### 3.2.1.2 Sensibilité thermique

Le second étage de transduction concerne la transformation d'une variation de conductivité thermique dans l'environnement du capteur, en une variation de son élévation de température. Elle peut ainsi être calculée d'après l'expression :

$$S_{\Delta T} = \frac{\kappa_{mix}}{\Delta T} \frac{\partial \Delta T}{\partial \kappa_{mix}} \quad (3.17)$$

Une nouvelle fois, cette sensibilité est normalisée par rapport à la valeur du point de fonctionnement. Elle nous donne ainsi la relation qui lie la variation relative de conductivité thermique à la variation relative de l'élévation de température dans le dispositif.

Par la suite, la mesure de température se fera électriquement et ne nous permettra d'accéder qu'à l'élévation de température moyenne dans le fil (impossible de connaître le profil, ni la température maximale). C'est donc par rapport à cette variable qu'est calculée la sensibilité. Afin de calculer sa valeur, il est nécessaire de s'appuyer sur le modèle du nanofil développé dans le chapitre 2. En reprenant l'équation (2.24) il est possible de calculer la valeur moyenne de l'élévation de température dans le nanofil :

$$\Delta T_{moy_0} = \frac{1}{l} \int_0^l \Delta T(x) dx \quad (3.18)$$

Le calcul mène à l'expression suivante de la température moyenne :

$$\Delta T_{moy_0} = \frac{V}{G_{gaz}} \frac{d}{la} \left( 2 \tanh\left(\frac{l}{2} a\right) - la \right) \quad (3.19)$$

Avec :  $a = \sqrt{\frac{G_{gaz}}{\kappa_s V}}$ ,  $d = -\frac{P}{V}$  et  $G_{gaz} = \gamma \frac{\kappa_{gaz}}{g} l w$

On pose les nouvelles variables  $A = l \sqrt{\frac{\gamma}{\kappa_s t g}}$  et  $B = -\frac{P}{l^2 \sqrt{\frac{1}{\kappa_s t} \gamma^{\frac{3}{2}} \frac{w}{g^{\frac{3}{2}}}}}$  qui nous permet d'écrire :

$$\Delta T_{moy_0} = \frac{B}{\kappa_{gaz}^{\frac{3}{2}}} \left( 2 \tanh \left( \frac{A}{2} \sqrt{\kappa_{gaz}} \right) - A \sqrt{\kappa_{gaz}} \right) \quad (3.20)$$

Le calcul de l'expression de la sensibilité, d'après l'équation (3.17) mène ensuite à l'expression :

$$S_{\Delta T} = \frac{A \tanh \left( \frac{A}{2} \sqrt{\kappa_{gaz}} \right)^2 \sqrt{\kappa_{gaz}} - 3A \sqrt{\kappa_{gaz}} + 6 \tanh \left( \frac{A}{2} \sqrt{\kappa_{gaz}} \right)}{2A \sqrt{\kappa_{gaz}} - 4 \tanh \left( \frac{A}{2} \sqrt{\kappa_{gaz}} \right)} \quad (3.21)$$

Nous pouvons alors tracer cette sensibilité en fonction des paramètres physiques et géométriques du dispositif. La Figure 3.23 montre notamment l'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur du nanofil. C'est en utilisant ce type de figures que le dimensionnement du capteur pourra être fait.

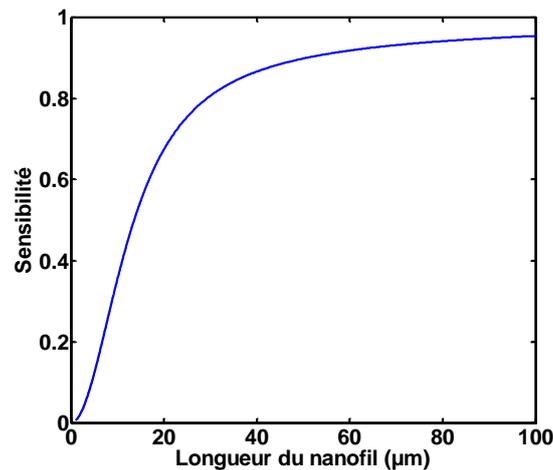


Figure 3.23 – Sensibilité ( $S_{\Delta T}$ ) en température en fonction de la longueur du nanofil <sup>49</sup>

<sup>49</sup> La représentation montre la valeur absolue de la sensibilité, celle-ci étant en réalité négative.

Le gap étant fixé par le procédé technologique utilisé (voir plus loin), les simulations ne se feront pas en fonction de ce paramètre (il sera fixé à 2µm). Il en ira de même pour la section du fil qui est, quant à elle, prise la plus faible possible afin de profiter au maximum des effets nanométriques sur la réduction de la conductivité thermique du silicium. L'ensemble des figures utilisées pour le dimensionnement seront donc faites en considérant la longueur du nanofil, afin de déterminer une valeur optimale de celle-ci.

### 3.2.1.3 Sensibilité électrique

La dernière étape de transduction concerne la transformation de la variation de température en une variation de signal électrique, cette variation de signal étant elle-même générée par une variation de la résistance électrique du dispositif. Ainsi, en reprenant les hypothèses faites sur l'architecture électrique du capteur, qui suppose que le signal de détection est directement proportionnel à la variation de résistance (i.e. il n'y a pas de fond), il est possible d'écrire :

$$S_{el} = \frac{\Delta T}{V} \frac{\partial V}{\partial \Delta T} = \frac{\Delta T}{R} \frac{\partial R}{\partial \Delta T} \quad (3.22)$$

$$S_{el} = \Delta T \cdot TCR \quad (3.23)$$

On ne retrouve alors rien d'autre que l'expression du coefficient thermique de résistance. L'expression obtenue donne une nouvelle fois une variation de signal relative en fonction d'une variation de l'élévation de température relative. Si l'on souhaite toutefois obtenir une sensibilité donnée en  $V.ppm^{-1}$  il conviendra alors de multiplier celle-ci par la valeur du signal de détection.

En polarisation alternative, la moitié de la variation de température est reportée à DC tandis que la seconde moitié est à la pulsation  $3\omega$  (cf. équation (2.35)). On écrira donc :

$$S_{el_{3\omega}} = \frac{1}{2} \Delta T \cdot TCR \quad (3.24)$$

### 3.2.1.4 Sensibilité totale

Pour terminer, la sensibilité globale du nanofil est donnée par le produit des sensibilités de chacun des étages de la transduction<sup>50</sup>. Encore une fois cette valeur adimensionnée et à

---

<sup>50</sup> Chacune des étapes de la transduction étant adimensionnée, leur produit l'est également.

multiplier par la valeur de la tension de détection pour obtenir une valeur en  $V.ppm^{-1}$  (correspondant à la définition donnée par l'équation (3.12).

$$S_{tot} = S_{\kappa_g} S_{\Delta T} S_{el} \quad (3.25)$$

Cette sensibilité nous permet de lier la variation relative de résistance du nanofil à une variation de concentration en analyte. La Figure 3.24 montre la valeur de cette sensibilité en fonction de la longueur du nanofil. Elle est donnée normalisée par rapport à l'élévation de température qui dépend du courant injecté.

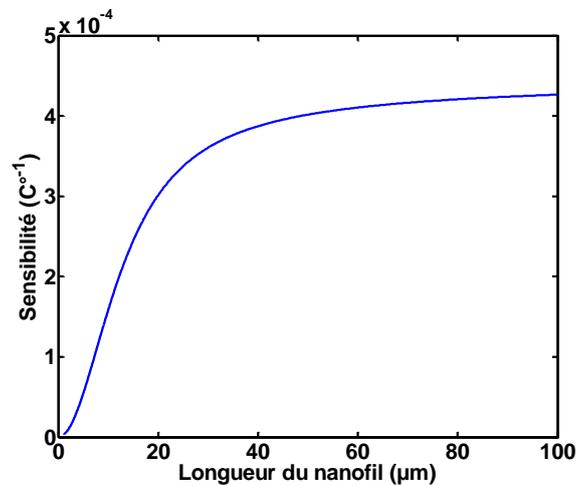


Figure 3.24 - Sensibilité totale du nanofil en fonction de sa longueur, donnée par °C d'élévation de température ( $S_{tot}/\Delta T$ ).

### 3.2.1.5 Configuration électrique

Comme nous le présentions dans le chapitre 1, un système reposant sur l'utilisation d'un seul filament implique des contraintes qui peuvent être résolues par l'utilisation d'un montage différentiel comme présenté sur la Figure 3.25.

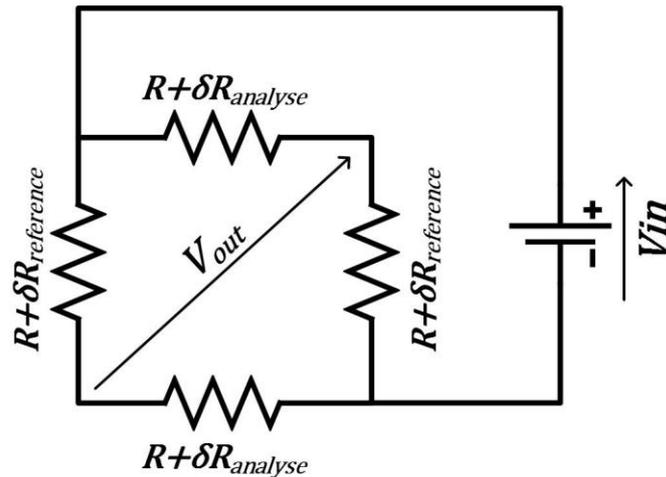


Figure 3.25 – Configuration électrique et fluidique du système (pont de Wheatstone).

Dans ce type de configuration, en pont de Wheatstone, le signal de détection est directement proportionnel à la variation de résistance augmentant ainsi la sensibilité du dispositif. Plusieurs avantages découlent de ce mode de mesure :

- (i) Le signal de fond étant supprimé, la dynamique de conversion analogique/numérique en sortie du capteur peut être réduite, assurant une meilleure résolution et diminuant le coût de l'électronique de traitement du signal en lui apportant une moindre complexité.
- (ii) Les bruits de mode commun, provenant généralement de la source de tension, sont compensés. C'est le taux de compensation du pont qui déterminera le taux de réduction du bruit.
- (iii) Les dérives de mode commun (e.g. liée à la température du milieu) se compensent.

L'amplitude du signal de sortie se calcule simplement et est donnée par l'équation suivante lorsque les variations de résistance sont supposées faibles devant la valeur de la résistance elle-même ( $\delta R \ll R$ ) :

$$V_{out} \cong V_{in} \frac{\delta R_{analyse} - \delta R_{reference}}{2R} \quad (3.26)$$

Comme nous l'avons déjà démontré dans le chapitre précédent, en polarisation alternative la variation de résistance s'écrit de la manière suivante :

$$\delta R_{référence} = \delta R_{0,référence} (1 + \cos(2\omega t)) \quad (3.27)$$

Ce qui nous permet de calculer l'amplitude de la composante  $3\omega$  du signal de sortie<sup>51</sup> :

$$|V_{out}(3\omega)| \cong V_{in} \frac{\delta R_{0_{analyse}} - \delta R_{0_{référence}}}{4R} \quad (3.28)$$

D'après les équations précédentes, qui lient la variation de résistance en fonction de la concentration en analyte dans le milieu, nous pouvons écrire :

$$\delta R_{analyse} = \delta R_{référence} + R S_{tot} C \quad (3.29)$$

Ainsi

$$V_{out} = \frac{V_{in}}{4} S_{tot} C \quad (3.30)$$

### 3.2.2 Calcul de bruit

L'obtention d'un capteur présentant une bonne sensibilité ne garantit cependant pas seule de pouvoir détecter une concentration de gaz avec précision. Il est pour cela nécessaire de tracer ces mêmes figures de mérite en ce qui concerne le bruit du capteur.

Dans le chapitre 2, nous mesurons le bruit présenté par un nanofil directement polarisé par un courant continu. Ici, le capteur étant intégré dans une architecture plus complexe, les bruits sont modifiés. Il est donc nécessaire de reprendre le calcul en l'appliquant à notre schéma électrique et à nos modes de détection.

#### 3.2.2.1 Bruit de Flicker

Un des points à regarder plus particulièrement concerne le bruit de flicker et son influence dans le cas d'une polarisation alternative. Voss et Clarke ayant montré que le bruit en  $1/f$  correspondait à une fluctuation de la résistance [75], la modulation du courant d'excitation à une fréquence donnée entraîne nécessairement le report d'une partie de cette fluctuation à cette même fréquence. On parle alors de bruit en  $1/\Delta f$  ( $\Delta f = f - f_0$  où  $f_0$  est la fréquence du pic). Pour un élément résistif polarisé par un courant alternatif à la fréquence  $f$ , le spectre du signal se présentera donc de la façon suivante :

---

<sup>51</sup> Le facteur multiplicatif  $1/2$  qui apparaît entre les deux étapes précédentes provient du mixage entre le courant à  $\omega$  et la variation de résistance à  $2\omega$ . Cf. équation (2.35).

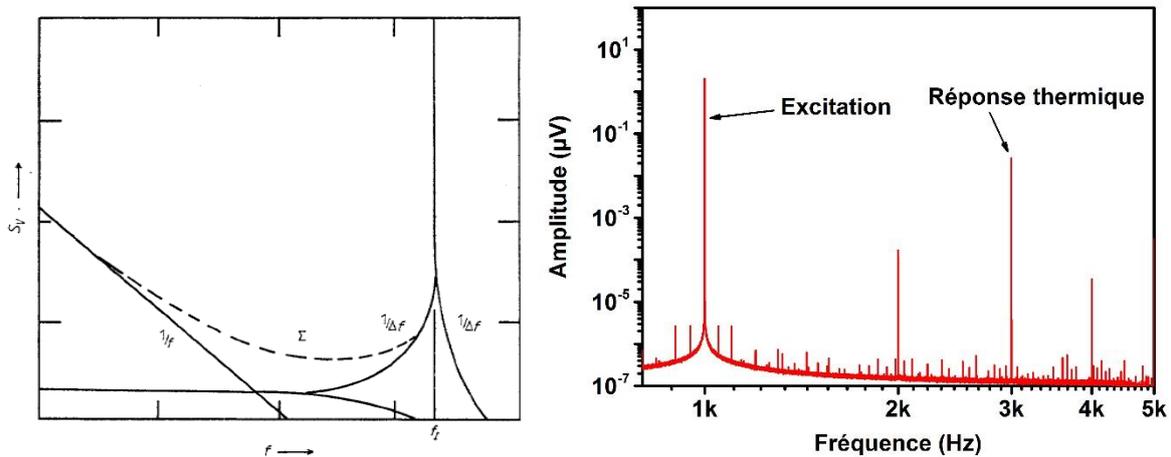


Figure 3.26 – A gauche : Bruit de flicker excité par un courant alternatif. Puissance du bruit en fonction de la fréquence [76]. A droite : Mesure de la densité spectrale de la tension aux bornes d'un nanofil (dimensions 160nm x 80nm x 3μm) excité par un courant alternatif.

Sur la figure de gauche le spectre fait apparaître d'abord le bruit en  $1/f$ , à basse fréquence, ainsi qu'un élargissement au pied du pic d'excitation en courant. Cet élargissement est dû à la modulation du bruit en  $1/f$  par le courant d'excitation.

Cette mesure est aisément reproductible sur nos structures, la modulation du bruit basse fréquence par le signal d'excitation faisant apparaître un élargissement du pied du pic d'excitation. La valeur de ce bruit est alors donnée par l'équation :

$$\Sigma \frac{1}{\Delta f} (f + \Delta f) = \frac{1}{4} \frac{(RI)^2 H}{N \Delta f} = \frac{1}{4} \frac{V_f^2 H}{N \Delta f} \quad (V^2 \cdot Hz^{-1}) \quad (3.31)$$

Dans le régime de fonctionnement de notre capteur, la mesure se fait sur la 3<sup>e</sup> harmonique du signal d'excitation. Le signal de détection étant proportionnel à la résistance du dispositif, une fluctuation de celle-ci entraîne de la même manière que pour le signal d'excitation, une modulation du bruit basse fréquence. Cette modulation mène alors à l'expression du bruit sur la 3<sup>e</sup> harmonique :

$$\Sigma \frac{1}{\Delta f} (f + \Delta f) = 4 \times \frac{1}{4} \frac{(\delta RI)^2 H}{N \Delta f} = \frac{1}{4} \frac{V_{3\omega}^2 H}{N \Delta f} \quad (V^2 \cdot Hz^{-1}) \quad (3.32)$$

Le facteur 4 devant l'équation est justifié par la présence de 4 résistances identiques dans le pont qui multiplie par autant le bruit du système.

Il est important de noter que l'utilisation d'un signal d'excitation alternatif ne permet pas de s'affranchir du bruit de flicker, celui-ci étant résistif, il est modulé de la même manière que le signal utile. En revanche, la séparation fréquentielle des pics d'excitation et de détection permet

d'obtenir un signal de mesure exempt du bruit lié au fond. Ceci s'avère particulièrement important dans la mesure où le signal de détection présente une dynamique très inférieure à celle du signal d'excitation.

L'hypothèse est donc faite ici que les pics d'excitation et de détection sont suffisamment éloignés fréquentiellement pour que le bruit lié au signal de polarisation ne se reporte pas sur le signal de détection (par recouvrement des spectres).

### 3.2.2.2 Bruit de Johnson

Le bruit de Johnson est également multiplié par le nombre de résistances dans le pont. Sa valeur est constante sur tout le spectre et est donnée par l'équation :

$$\Sigma_J = 4 \times 4k_B R(T_0 + 2\Delta T_0) \quad (V^2.Hz^{-1}) \quad (3.33)$$

Afin de borner la valeur du bruit, la température prise est celle correspondant au maximum des oscillation, soit  $T_0 + 2\Delta T_0$ , où  $T_0$  est la température du milieu et  $\Delta T_0$  est l'amplitude des oscillations.

Enfin, le bruit de l'électronique sera pris à  $4nV.Hz^{-\frac{1}{2}}$ , valeur donnée par l'équipement utilisé pour la détection (un LIA SR830).

La somme des bruits s'écrit alors :

$$\Sigma_{tot} = \frac{V_{3\omega}^2 H}{N\Delta f} + 16k_B R(T_0 + 2\Delta T_0) + (4 \times 10^{-9})^2 \quad (V^2.Hz^{-1}) \quad (3.34)$$

L'ensemble des bruits, tenant compte des paramètres mesurés dans le chapitre précédent est tracé sur la Figure 3.27 pour un nanofil simple. Les paramètres importants de la simulation sont donnés dans le Tableau 3.4.

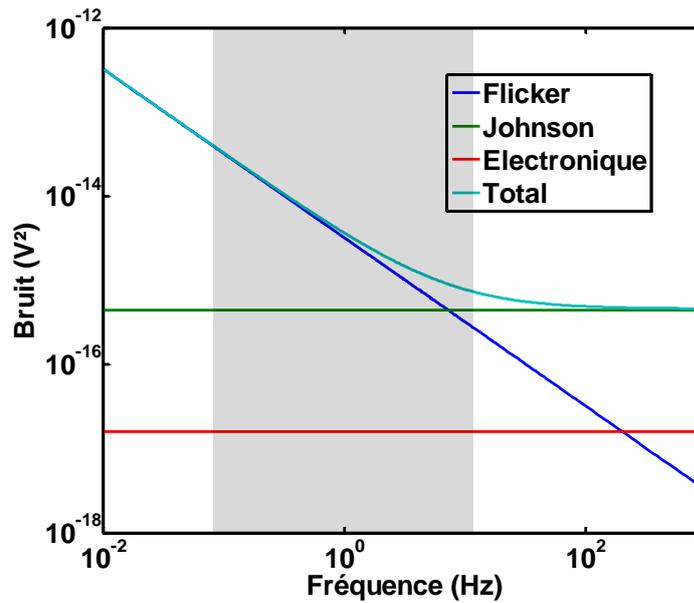


Figure 3.27 - Puissance des différentes sources de bruit et leur somme en fonction de la fréquence. La zone grisée représente la bande passante d'intégration (voir plus loin).

Tableau 3.4 - Paramètres de simulation

| Paramètre   | Valeur                             |
|---|------------------------------------|
| Section   | $250 \times 250 \text{ nm}^2$      |
| Longueur  | $10 \text{ }\mu\text{m}$           |
| Dopage  | $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |
| Coefficient de Hooge  | $5 \times 10^{-5}$                 |
| Tension   | $4 \text{ V}$                      |
| Température moyenne (calculée d'après le modèle électrothermique) | $\sim 90^\circ\text{C}$            |

Encore une fois il nous est possible de tracer le spectre de bruit total pour différentes longueur de nanofil (Figure 3.28).

Une fois le bruit déterminé, son calcul nécessite de tenir compte du temps d'intégration du système qui définit le temps pendant lequel le signal est moyenné. Sa valeur définit une bande passante d'intégration simplement définie par :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} < BP < \frac{1}{\tau_{int}} \quad (3.35)$$

Où  $\tau_{mes}$  est le temps caractéristique du signal transitoire à mesurer (e.g. la largeur d'un pic de chromatographie) et  $\tau_{int}$  le temps d'intégration du signal. Celle-ci est représentée sur la Figure 3.27 pour un temps d'intégration de 100ms et en supposant un signal transitoire de 10s.

Par ailleurs, plus un nanofil est court, plus le bruit de Flicker est important, le nombre de porteurs étant réduit. A l'inverse, plus un nanofil est long, plus sa résistance électrique est élevée et plus bruit de Johnson est important (Figure 3.28).

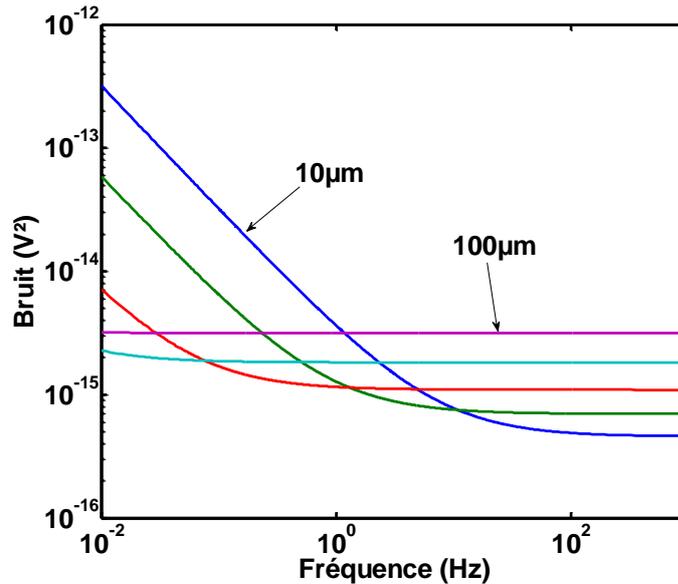


Figure 3.28 - Bruit total aux bornes d'un nanofil polarisé ( $V_{in}=4V$ ) pour différentes longueurs de dispositif.

La valeur du bruit effectif est alors donnée par l'intégrale du bruit total sur la bande passante :

$$\sigma = \int_{BP} \Sigma_{tot}(f) df \quad (3.36)$$

En utilisant ce modèle on peut alors, pour une bande passante donnée, tracer la valeur du bruit en fonction de la longueur du dispositif (Figure 3.29).

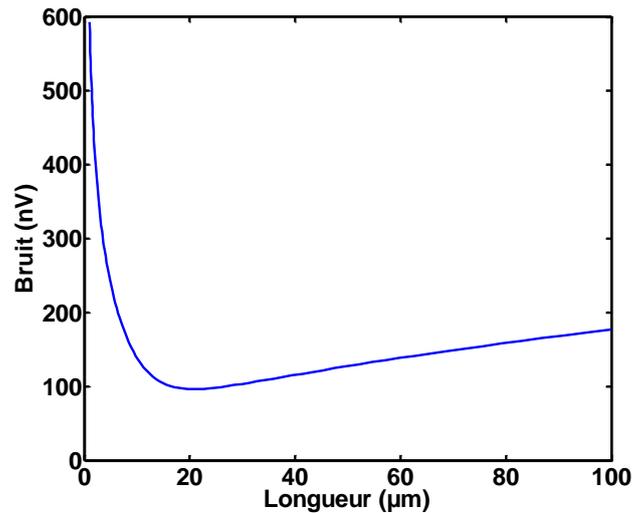


Figure 3.29 - Valeur du bruit (intégré) en fonction de la longueur du dispositif ( $V_{in}=4V$ ).

Comme le montre la figure précédente, la dimension de l'objet présente une valeur optimale. Réaliser un dispositif le plus long possible afin d'améliorer sa sensibilité au gaz environnant n'est donc pas la solution idéale. Cet optimum dépend cependant également du point de fonctionnement en tension utilisé comme nous allons à présent le montrer.

### 3.2.3 Calcul de la limite de détection (LOD)

En particulier, le bruit seul ne suffit pas à déterminer la limite de détection du système, il est également nécessaire de connaître la valeur du signal de sortie qui dépend également des paramètres physiques et géométriques du dispositif.

En reprenant l'équation (3.30) et en prenant la définition classique de la LOD à  $3\sigma$  (voir chapitre 1), nous pouvons écrire :

$$LOD = \frac{4}{S_{tot}} \frac{3\sigma}{V_{in}} \quad (3.37)$$

Comme le montre cette expression, la limite de détection du capteur dépend de tous les paramètres précédemment modélisés. La sensibilité  $S_{tot}$  dépend des dimensions du barreau et de la conductivité thermique du matériau tandis que le bruit  $\sigma$  dépend lui aussi des dimensions ainsi que du point de fonctionnement en tension et de certains paramètres physiques du matériau (en particulier le facteur de Hooge).

Afin de dimensionner correctement le capteur nous traçons alors la LOD en fonction de la longueur du nanofil et du point de fonctionnement en tension (Figure 3.30).

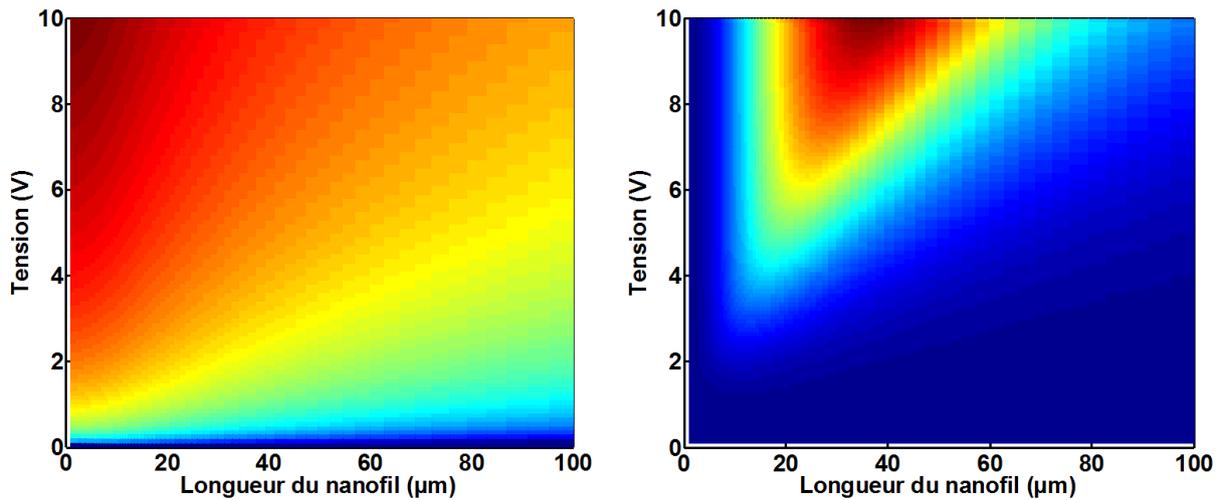


Figure 3.30 - A gauche : Température moyenne dans le nanofil en fonction de sa longueur et de la tension de polarisation du pont (Note : échelle de couleur log). A droite : Limite de détection en fonction de la tension de polarisation du pont et de la longueur du nanofil. Les zones rouges correspondent à une LOD basse (résolution élevée).

Les valeurs de LOD déterminées ici ne tiennent pas compte de l'effet de réduction de la conductivité thermique lié à la taille du gap. La simulation supposant un gap relativement large (2μm) par rapport au libre parcours des molécules (~100nm), nous avons montré que l'impact de ce phénomène, bien que non négligeable, était réduit.

La valeur minimale de la simulation réalisée mène à une LOD d'un peu moins de 7ppm lorsque le nanofil mesure 40μm de long et que la tension d'entrée du pont est fixée à 10V. Ce point de fonctionnement correspond à une élévation de température moyenne dans le nanofil d'environ 100°C ce qui permet au capteur de fonctionner dans la gamme linéaire (au-delà de 100°C les effets des coefficients thermiques prennent de l'importance, voir chapitre 2).

En améliorant certains paramètres comme le facteur le Hooge ou en augmentant le niveau de dopage il sera possible de diminuer encore la limite de détection du dispositif en réduisant la valeur du bruit.

### 3.2.4 Vers un design optimisé

Le choix des designs se base sur les figures précédemment décrites, l'objectif étant de minimiser la LOD.

Le choix s'est porté sur des structures de type grilles de nanofils. La mise en parallèle des dispositifs assure une faible résistivité à l'ensemble de la structure et permet ainsi de diminuer le bruit total. Une autre manière de voir cette structure est de considérer que l'utilisation d'un grand nombre de nanofils en parallèle permet de moyennner la mesure sur l'ensemble de ces nanofils. Le bruit en puissance est divisé par le nombre de nanofils permettant ainsi de diviser le bruit en amplitude par  $\sqrt{N}$ ,  $N$  étant le nombre de nanofils.

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

Le choix d'une grille comportant des ponts placés transversalement est fait afin d'assurer une rigidité mécanique supérieure à l'ensemble de la structure et d'éviter les phénomènes de collage entre les nanofils ou vis-à-vis du substrat.

D'autres structures, plus ou moins classiques, telles que des serpentins suspendus, des membranes nanostructurées ont également été dessinées.

### 3.3 Fabrication des dispositifs

La fabrication des dispositifs emprunte un procédé plutôt classique hérité de la micro-électronique (comme introduit dans le chapitre 1). Dans cette partie, nous décrivons plus en détail les étapes réalisées et les problématiques rencontrées.

#### 3.3.1 Description des procédés

Les dispositifs sont réalisés à partir d'un substrat de silicium sur isolant (SOI). Comme nous le verrons par la suite, l'épaisseur de la couche d'isolant conditionne la largeur du gap de conduction thermique. Dans le cas de plaques de SOI réalisées par procédé smart-cut (qui permet d'obtenir une fine couche de silicium monocristallin), l'épaisseur de la couche d'isolant est limitée par la profondeur d'implantation des atomes d'hydrogène. La largeur du gap sera donc de ce fait limitée technologiquement à  $2\mu\text{m}$ .<sup>52</sup>

La 1<sup>e</sup> étape consiste à implanter les dopants dans la couche de silicium supérieure (SiTop) afin d'améliorer ses performances électriques (diminution de la résistivité et augmentation du TCR). L'énergie d'implantation dépend de l'épaisseur de silicium et cette étape est suivie d'un recuit à haute température afin de faire diffuser les dopants de manière uniforme dans l'épaisseur. Deux possibilités ont été étudiées afin de réaliser cette étape :

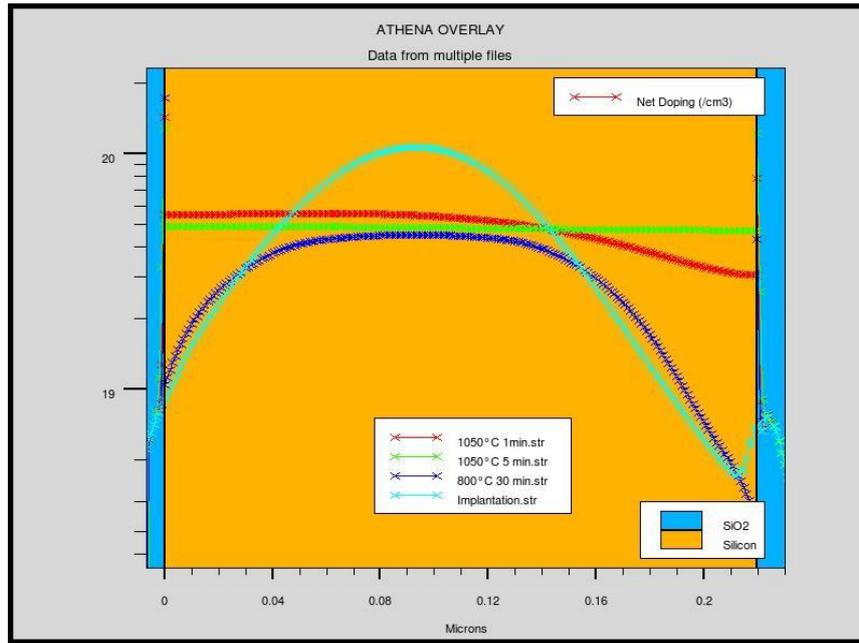
- (1) Recuit « basse température » à  $800^{\circ}\text{C}$  afin de faire diffuser les dopants suivi d'un recuit « spike<sup>53</sup> » à  $1050^{\circ}\text{C}$  pour les insérer dans la maille (activation).
- (2) Recuit unique à  $1050^{\circ}\text{C}$  pendant 5mn qui remplit les fonctions de diffusion et d'activation.

L'intérêt supposé du double recuit (option 1) est de limiter le budget thermique imposé à la plaque de silicium afin d'éviter la survenue de défauts qui pourraient réduire les performances électriques des dispositifs (notamment le bruit de flicker). Une rapide étude en simulation à l'aide du logiciel ATHENA montre cependant que ce double recuit est insuffisant pour assurer une diffusion homogène des dopants dans l'épaisseur du silicium. Le second type de recuit, plus efficace, est donc privilégié.

---

<sup>52</sup> D'autres procédés qui n'ont pas été employés dans cette thèse permettent d'obtenir des épaisseurs d'oxyde enterré plus importantes mais avec une couche de silicium polycristallin.

<sup>53</sup> Dès que la température cible est atteinte (en quelques millisecondes) le recuit est arrêté.



**Figure 3.31 - Profil de concentration en dopants dans le film de SiTop en fonction des procédés réalisés. Le recuit à 800°C est clairement insuffisant pour faire diffuser les dopants dans la couche (en bleu). Un recuit à 1050°C pendant 1mn est plus efficace mais reste insuffisant (en rouge) et un recuit à 1050°C pendant 5mn conduit à un profil homogène (en vert).**

Une fois la plaque dopée à disposition, le dessin des motifs peut être réalisé. Celui-ci se fait par lithographie DUV. Les dimensions des nanofils étant limitées à 250nm en largeur, la lithographie en 248nm est suffisante et aucun procédé spécifique tel que ceux présentés au chapitre 1 (e.g. double insolation) n'est requis.

Après insolation et retrait de la résine, la gravure du substrat se fait par RIE (Reactive Ion Etching). Cette méthode est anisotrope et conduit à un profil de gravure légèrement trapézoïdal. Ce phénomène reste cependant très limité étant donné le facteur de forme, faible, de nos objets.

L'étape suivante consiste à déposer les plots de contact métalliques en AlSi. Cette étape passe d'abord par le dépôt d'une couche d'oxyde de silicium de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (Figure 3.32 (a)). Une fois le dépôt réalisé, la couche obtenue présente des non uniformités du fait du relief présent sur la couche de silicium top. Une étape de planarisation par polissage mécano-chimique (CMP) est alors appliquée afin d'obtenir une couche uniforme (Figure 3.32 (b)) sur laquelle sont ensuite dessinés puis gravés les motifs des pistes (Figure 3.32 (c)).

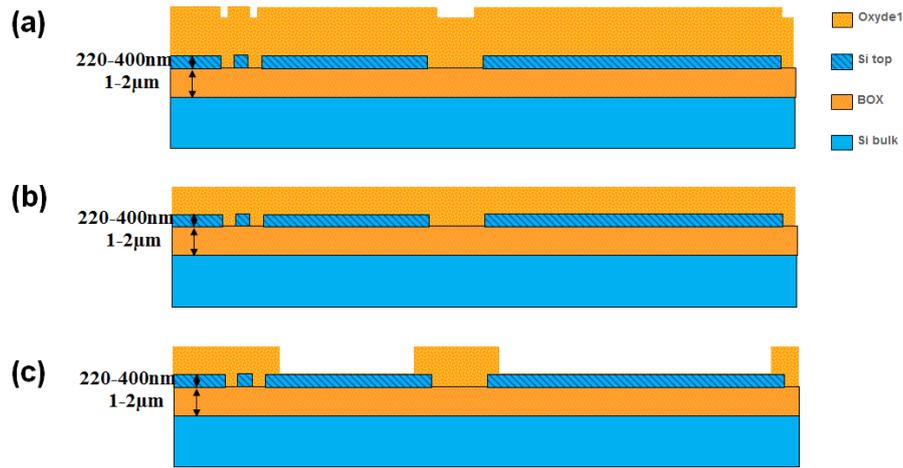


Figure 3.32 – Dépôt d'oxyde, planarisation et lithographie/gravure de la couche avant dépôt des contacts métalliques.

Le dépôt des contacts en AlSi se fait ensuite par CVD<sup>54</sup> à basse température. Une seconde étape de CMP permet de retirer l'excédent d'AlSi déposé en dehors des motifs (Figure 3.33).

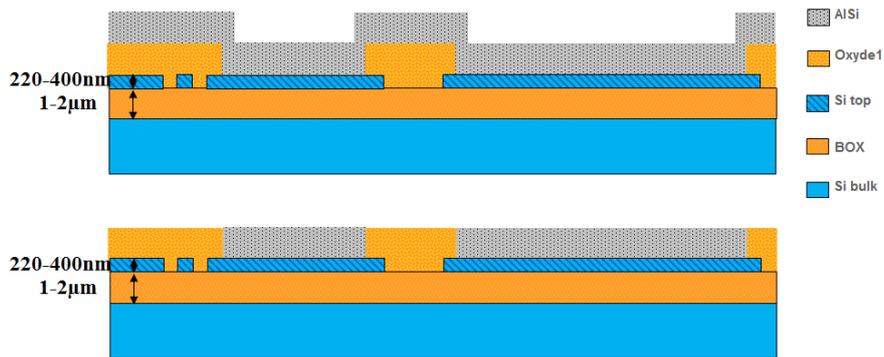


Figure 3.33 - Dépôt métallique et polissage mécano-chimique.

Avant leur libération, les étapes préparatoires au capotage des structures sont réalisées. La méthode emploie un procédé déjà utilisé dans la réalisation de capteurs de gaz NEMS et qui permet par la suite l'assemblage de la plaque contenant les dispositifs avec une plaque de capots.

Cette préparation consiste à former une couche plane qui est, par la suite, photolithographiée/gravée afin de tracer les motifs du canal microfluidique (Figure 3.34).

<sup>54</sup> Chemical Vapor Deposition

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

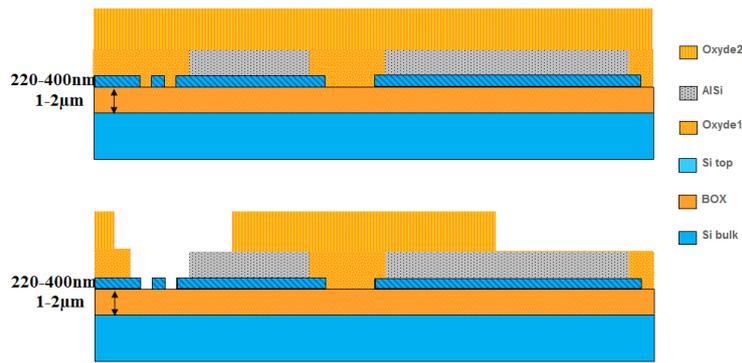


Figure 3.34 - Dépôt et lithographie/gravure de la couche de contact avec les capots.

Les structures sont enfin libérées par gravure sélective de l'oxyde de silicium présent autour du dispositif à l'aide d'un procédé au HF<sup>55</sup> vapeur avant de procéder à la pose des capots. Ces derniers, réalisés en silicium sur un second wafer sont collés à l'aide d'un film sec (Figure 3.35). Le procédé permettant leur réalisation ne sera pas détaillé ici.

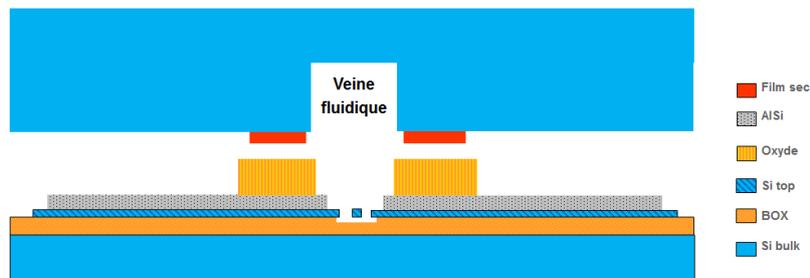


Figure 3.35 - Assemblage de la plaque de capots avec la plaque contenant les dispositifs

Pour terminer, des étapes de découpe permettent de rendre les contacts métalliques accessibles et de découper les puces sur la plaque (Figure 3.36).

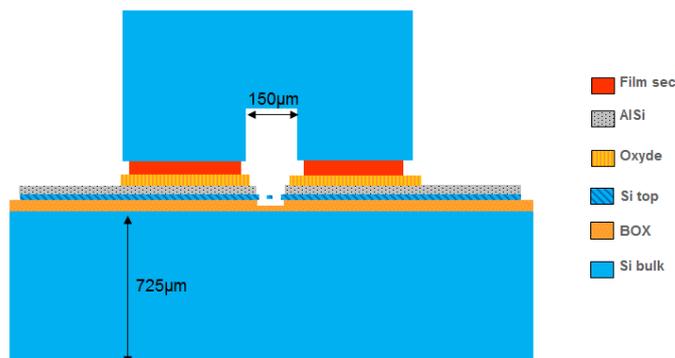


Figure 3.36 - Dispositifs assemblés et découpés.

<sup>55</sup> Acide Fluorhydrique

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

Les capteurs sont regroupés sur des puces contenant jusqu'à 15 dispositifs, chaque champ comprenant 24 puces est photo-répété sur toute la surface du wafer (45 fois). Une plaquette de 200mm contient donc près de 15000 structures.

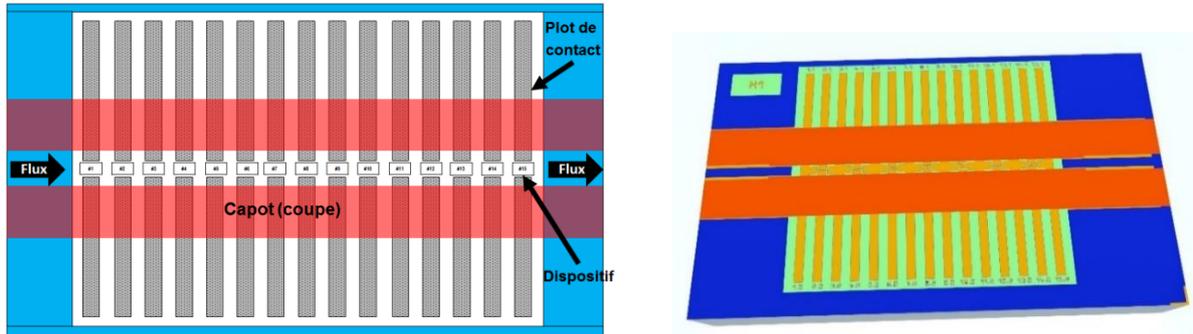


Figure 3.37 – A gauche : schéma d'une puce (extrait du cahier des charges). A droite : image 3D d'une puce et des différentes couches de matériau qui la composent : SiTop (bleu) AlSi (orange) oxyde (vert) bulk (gris) et couche de planarisation (rouge, support des capots).

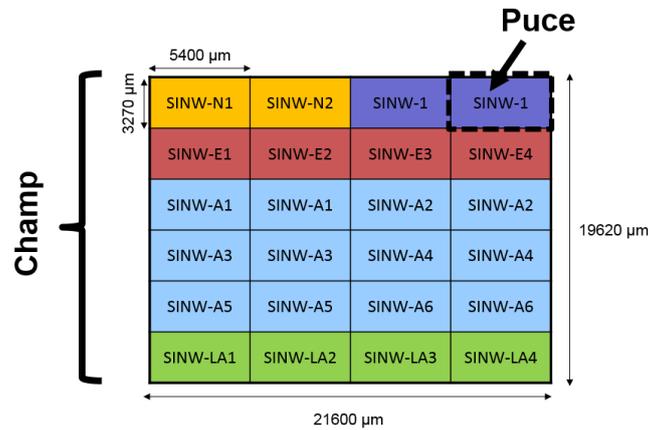


Figure 3.38 – Répartition des différentes puces sur un même champ : dispositifs résonants (orange) ; nanofils simples (violet) ; structures « exotiques » (rouge) ; grilles de nanofils (bleu) ; larges grilles de nanofils (vert).

Les figures ci-après présentent quelques exemples de dispositifs observés au microscope électronique à balayage en fin de réalisation.

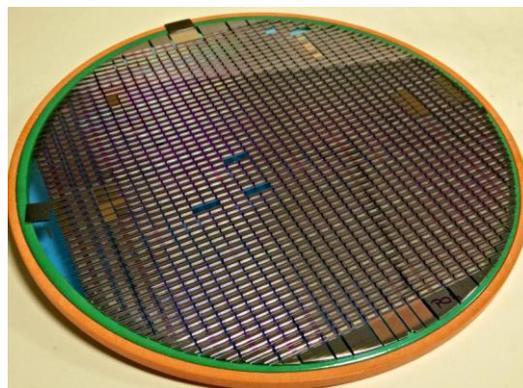


Figure 3.39 - Plaque assemblée posée sur un support extenseur permettant de séparer les puces.

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

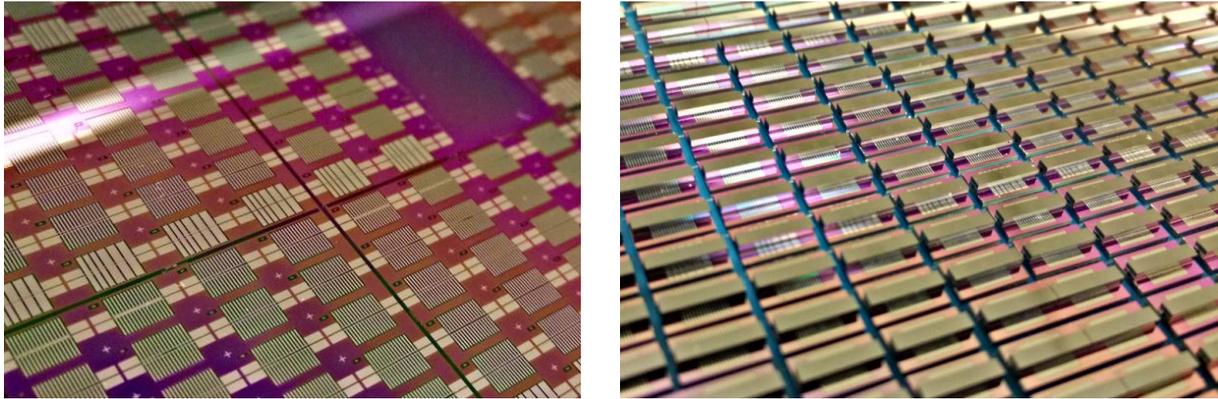


Figure 3.40 - A gauche : Vue rapprochée de la plaquette de silicium avant pose des capots. A droite : Vue rapprochée des dispositifs capotés.

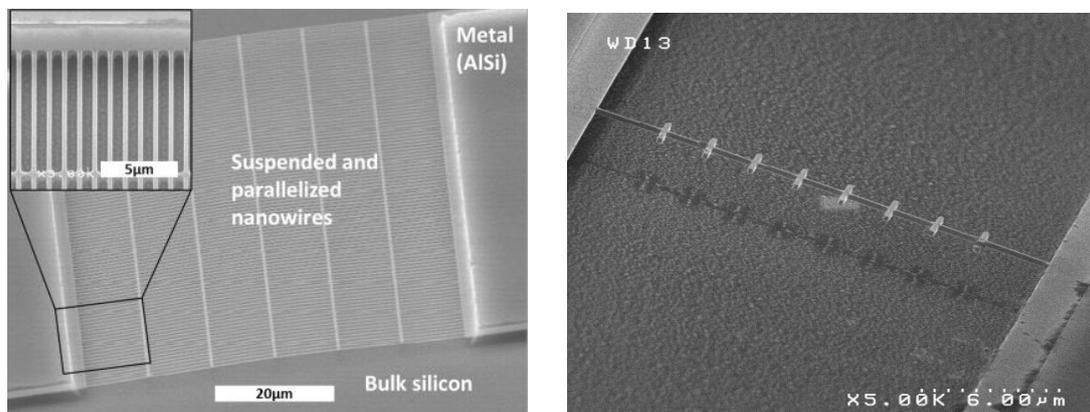


Figure 3.41 – A gauche : réseau de nanofils parallélisés. A droite : nanofil à « ailettes »

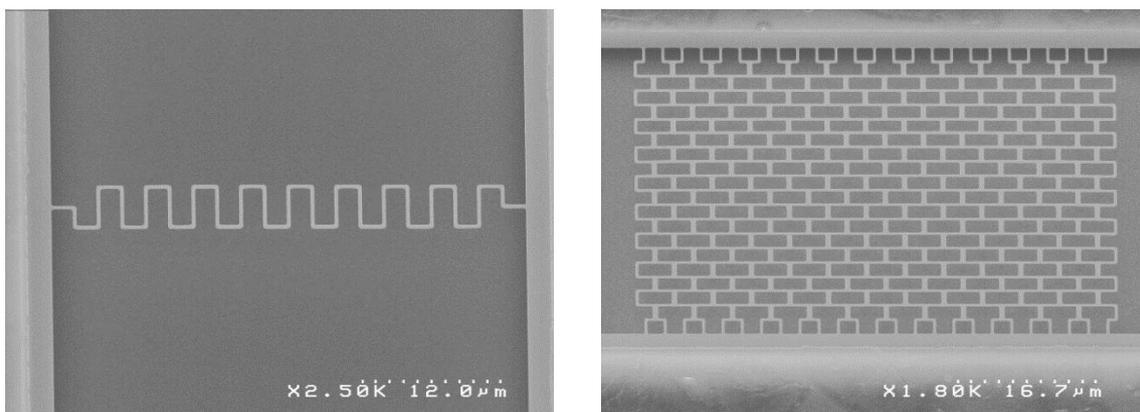


Figure 3.42 - A gauche : structure en "serpentin". A droite : Réseau de serpentins suspendus.

### 3.3.2 Problématiques rencontrées

Quelques problématiques notables apparaissent au cours de la réalisation des dispositifs. Cette partie en fait la liste et présente quelques solutions apportées.

#### 3.3.2.1 Résistance d'accès

Un défaut, classique en caractérisation électrique de composants, concerne l'existence d'une résistance d'accès au dispositif. Cette résistance peut être due à la résistance électrique de l'accès au dispositif (e.g. la résistance des plots de contact, de l'accès en silicium jusqu'au nanofil) mais également à l'interface entre le plot métallique et le silicium dopé. On parlera alors de résistance de contact.

Lorsqu'elle est mal maîtrisée, cette interface peut avoir un impact massif sur la résistance d'accès au dispositif. La Figure 3.43 montre notamment une mesure de résistance électrique en fonction du courant sur un dispositif n'ayant pas subi de recuit de stabilisation de l'interface AlSi/Si. La mesure montre clairement une résistance non stable et dont la valeur est trop élevée par rapport à la valeur attendue.

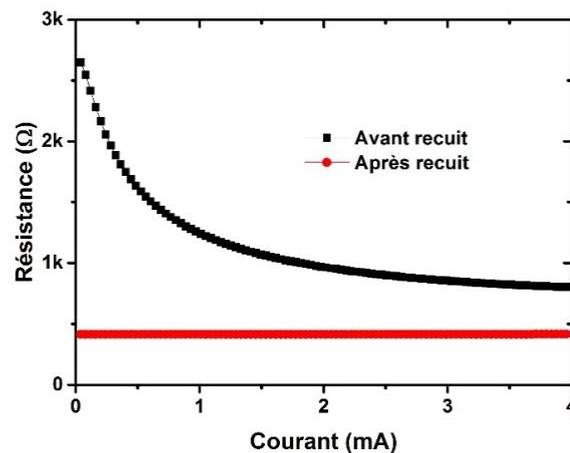


Figure 3.43 - Résistance électrique en fonction du courant sur un même type de dispositif. Mesure avant et après recuit "forming gas". Après recuit, le dispositif atteint approximativement sa valeur théorique (une résistance d'accès persiste, voir suite).

La réalisation d'un recuit « forming gas » à 450 °C sous atmosphère hydrogène permet de stabiliser cette interface et d'obtenir une résistance bien plus stable.

Malgré cela, une résistance de contact peut persister. Celle-ci peut notamment être due à la présence d'un oxyde natif à la surface du silicium. Afin de mesurer cette résistance de contact, nous pouvons tracer la valeur de la résistance électrique de nos dispositifs en fonction de leur longueur ou de l'inverse du nombre de nanofils dans la grille (Figure 3.44).

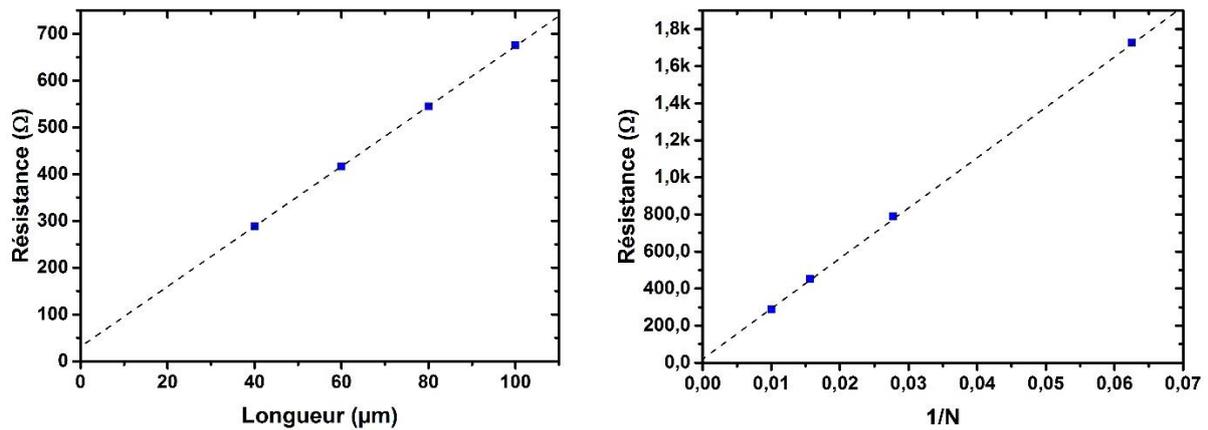


Figure 3.44 - A gauche : résistance en fonction de la longueur des dispositifs (grilles de 100 nanofils). A droite : Résistance en fonction de l'inverse du nombre de nanofils.

L'ordonnée à l'origine du fit linéaire de ces courbes nous conduit alors à la valeur de la résistance d'accès. Dans un cas comme dans l'autre, une valeur de  $30\Omega$  est déterminée.

Il est possible de diminuer encore la valeur de cette résistance de contact en procédant à une étape de nettoyage de surface par plasma argon avant le dépôt des plots métalliques. La réalisation de cette étape conduit à une résistance d'accès, plus faible, de  $12\Omega$  environ et qui équivaut à la résistance de l'accès en silicium (i.e. la résistance de contact est quasi-nulle).

### 3.3.2.2 Défauts de gravure et de libération

Lorsque les motifs sont trop rapprochés, il existe un risque d'aboutir à une gravure incomplète des motifs en silicium. En plus de conduire à des structures qui ne sont plus tout à fait des nanofils, une problématique de libération des dispositifs apparaît également. Le HF ne pouvant plus passer dans les ouvertures du dispositif, la gravure de l'oxyde sous la structure ne se fait plus que par les bords des objets et peut donc être incomplète (Figure 3.46).

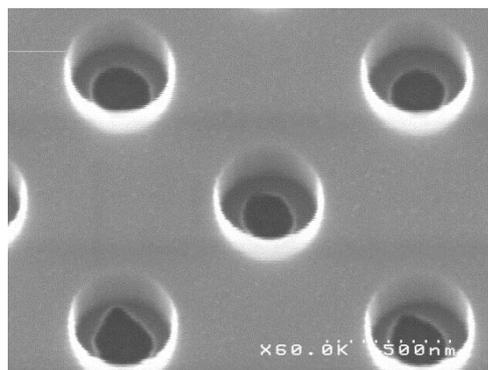


Figure 3.45 - Défaut de gravure des trous d'une membrane de silicium.

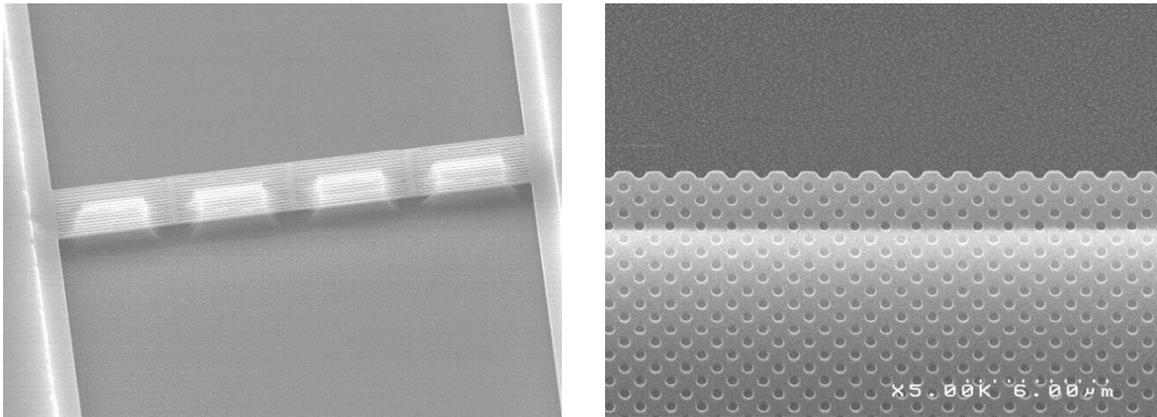


Figure 3.46 – A gauche : Réseau de nanofils non libérés. A droite : membrane non libérée.

### 3.3.2.3 Collage

Problématique la plus courante, déjà partiellement évoquée dans le chapitre précédent, la déformation mécanique des structures peut conduire à leur collage sur le substrat, dégradant considérablement les performances de l'objet en tant que capteur. Plusieurs sources de collage sont identifiées :

- (i) Collage par capillarité
- (ii) Collage par affaissement lié au poids
- (iii) Déformations liées aux contraintes
- (iv) Collage électrostatique

Quelle que soit l'origine de la déformation de la structure, sa rigidité joue un rôle prépondérant dans son collage sur le substrat. La Figure 3.47 montre notamment un exemple de serpent suspendu, très peu rigide, qui s'est collé au silicium.

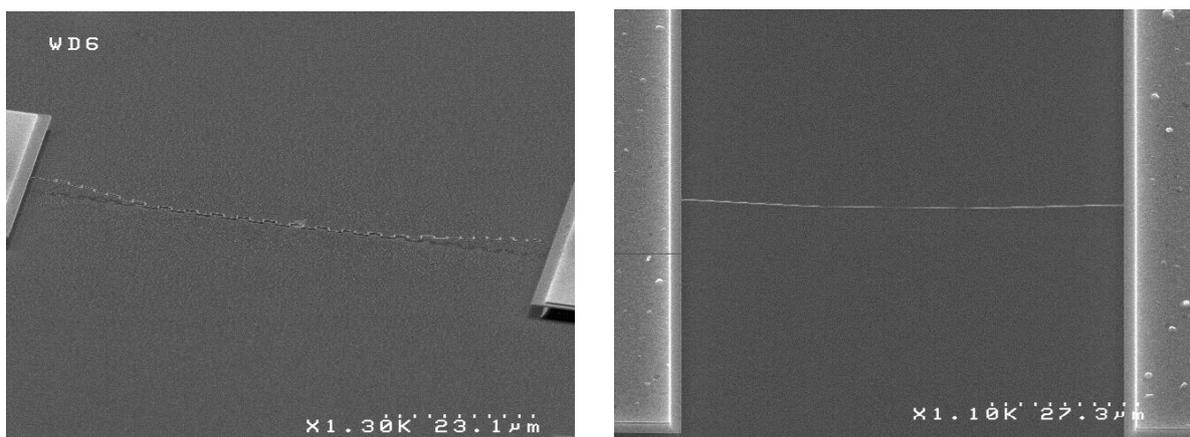


Figure 3.47 - Structures suspendues collée au substrat après libération

Le collage par capillarité peut être dû au procédé de libération lorsque celui-ci met par exemple en œuvre une méthode de libération par voie humide. Dans notre cas, c'est une libération par

HF en phase vapeur qui est employée pour éviter ce type de défaut. Malgré tout, si le nanofil vient toucher le substrat temporairement, la capillarité due à l'humidité environnante suffira à garder le nanofil collé.

Nos structures présentant une masse très faible, le collage par affaissement lié au poids est réduit. Un rapide calcul permet de déterminer la déflexion de la structure lorsque celle-ci est soumise à la gravité. Sa valeur au centre de la poutre est donnée par l'équation :

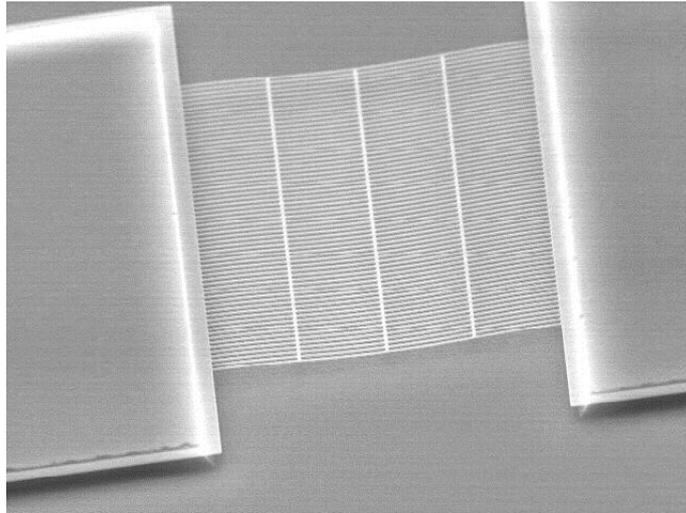
$$\delta_c = \frac{mgl^3}{24EI} \quad (3.38)$$

Où  $g$  est la gravité,  $E$  est le module d'Young du matériau,  $m$  est la masse du nanofil,  $l$  sa longueur, et  $I$  son moment d'inertie.

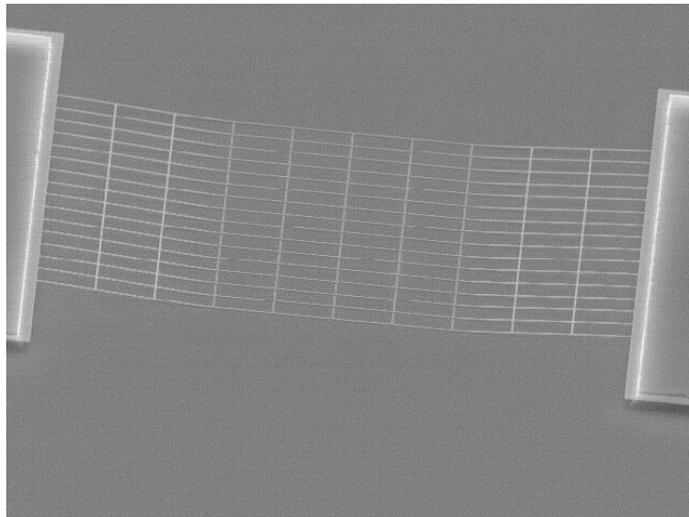
Ce calcul appliqué à un nanofil de silicium  $100\mu\text{m}$  de long pour une section de  $250 \times 250 \text{nm}^2$  conduit à une déformation de moins de  $1\text{nm}$ . Le dispositif, insensible à la gravité, pourra donc par ailleurs supporter des accélérations importantes (e.g. lors de chocs) sans risque de collage.

Les déformations liées aux contraintes et déjà présentées dans le chapitre précédent ont quant à elles un effet non négligeable. Les structures longues, peu rigides étant particulièrement sensibles à cette source de déformation il n'est pas rare de voir certains dispositifs à la limite du collage, leur déformation liées aux contraintes intrinsèques provoquant une déformation de plusieurs centaines de nanomètres. En particulier les nanofils de  $100\mu\text{m}$ , lorsqu'ils ne sont pas collés, présentent une déformation à la limite du collage avec le substrat (situé  $2\mu\text{m}$  en dessous de la structure).

La dernière source de collage provient de l'apparition d'une force électrostatique entre le substrat et le nanofil lorsque ce dernier est polarisé. Le substrat étant laissé flottant d'un point de vue électrique, aucune force n'est supposée s'appliquer. Malgré cela, un certain nombre de test réalisés montrent que des structures, habituellement défléchies dans le sens opposé au substrat, peuvent venir se coller à celui-ci lorsqu'elles sont soumises à des tensions de polarisation trop élevées (Figure 3.48 et Figure 3.49). Cette inversion du flambage, nécessairement lié à une force attractive, ne peut s'expliquer que par l'apparition d'une force électrostatique entre la structure et le substrat. Des charges piégées en surface du substrat (non conducteur car non dopé) peuvent potentiellement expliquer ce phénomène.



**Figure 3.48 - Dispositif dont le sens de flambage s'est inversé après polarisation.**



**Figure 3.49 - Dispositif collé après polarisation.**

### 3.4 Mesures de sensibilité sous gaz

#### 3.4.1 Principe et mesures préliminaires

Si par la suite le détecteur est destiné à être placé en sortie d'une colonne de chromatographie, il est utile dans un premier temps d'étudier sa réponse dans un environnement non soumis à un flux et présentant une concentration stable en analyte. Cette caractérisation préliminaire permettra notamment de déterminer la sensibilité des dispositifs.

Les premières expérimentations, simples et destinées à vérifier les principales propriétés des TCD ont été réalisées sous air. Le premier montage ne met en œuvre qu'un seul nanofil polarisé par une source de courant alternative. L'amplitude du signal thermique est monitorée tandis que des concentrations variables d'hydrogène sont envoyées dans son environnement.

La Figure 3.50 montre notamment la réponse thermique d'un dispositif soumis à des créneaux de concentration décroissante en dihydrogène (dilué dans l'air). Les pics présents au début de chaque créneau (« overshoots ») sont liés au banc gaz qui relâche l'hydrogène présent dans certains volumes morts du banc de caractérisation avant de stabiliser la concentration.

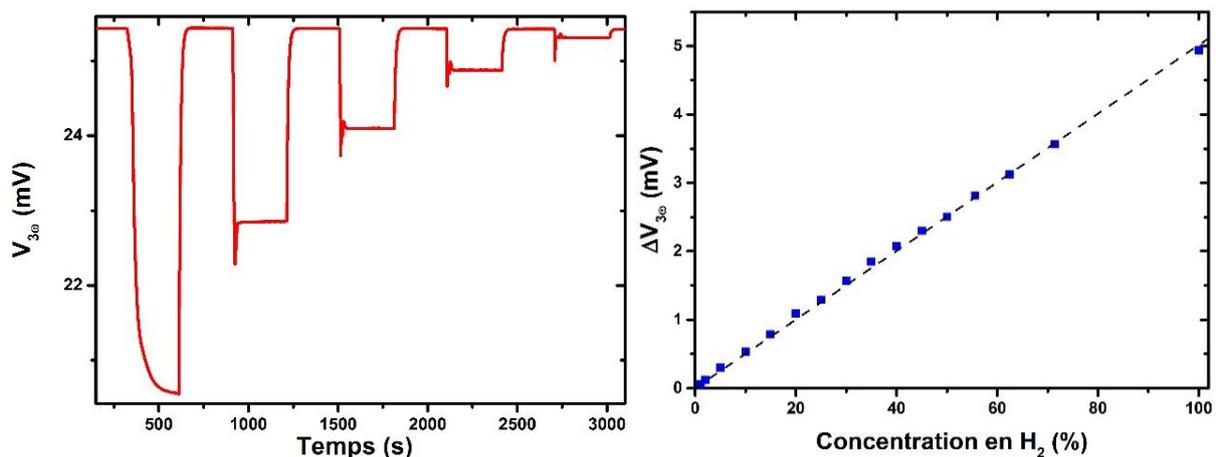


Figure 3.50 - A gauche : réponse temporelle du signal thermique à des créneaux de concentration décroissante. A droite : Amplitude du créneau  $3\omega$  en fonction de la concentration injectée.

En diminuant les créneaux de concentration au minimum, nous parvenons à détecter des concentrations en  $H_2$  de 500ppm (Figure 3.51)

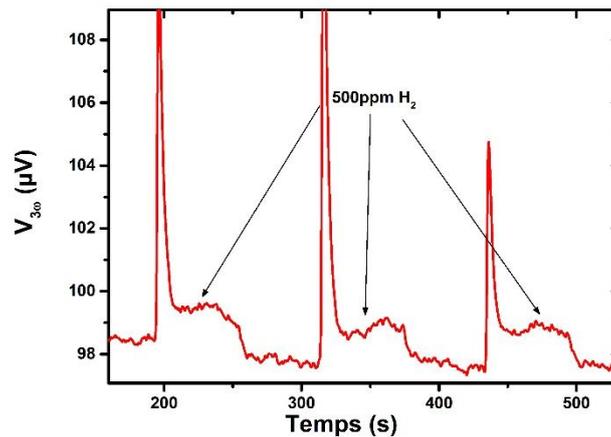


Figure 3.51 - Réponse du signal thermique à une série de créneaux de 500ppm de dihydrogène dans l'air.

Ces mesures préliminaires, réalisées sur des dispositifs non optimisés (nanofils simples et courts) démontrent la linéarité de la mesure sur l'intégralité de la gamme de fonctionnement (de 500ppm à 100%).

Il est également intéressant d'observer la réponse thermique de dispositifs présentant un gap très fin, de l'ordre de la centaine de nanomètres (Figure 3.52).

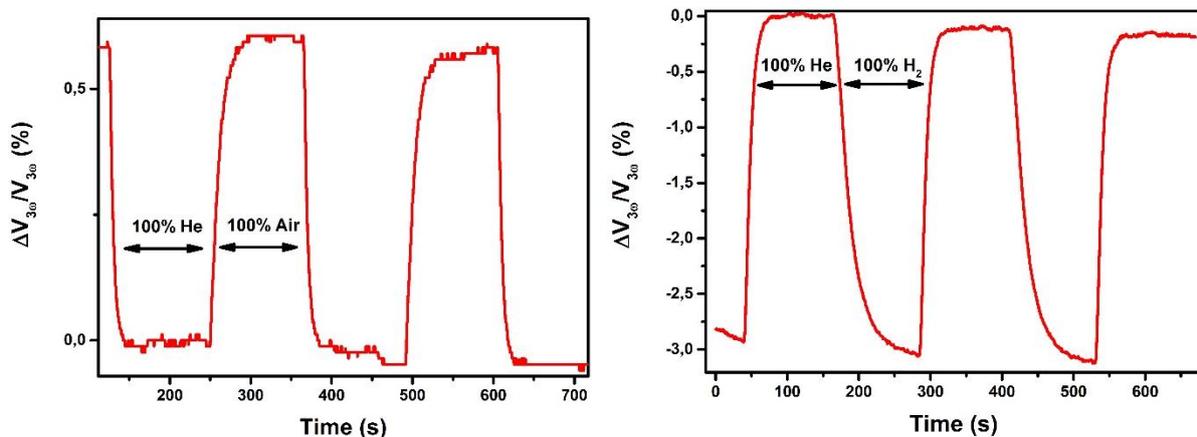


Figure 3.52 - Réponse à des créneaux de concentration en gaz d'un dispositif à gap fin.

La variation de signal lors du passage d'un milieu saturé en hélium à un milieu saturé en air est plus faible que la variation de signal lors du passage de l'hélium au dihydrogène. Le contraste de conductivité thermique, habituellement plus important entre l'hélium et l'air est plus important entre l'hélium et le dihydrogène.

Le dihydrogène, très conducteur, présente la propriété intéressante d'avoir un libre parcours moyen plus faible que l'hélium ce qui le rend moins sensible au phénomène de raréfaction. Si dans la suite des expériences l'hélium est conservé comme gaz porteur par souci de simplification, c'est donc bien le fonctionnement sous dihydrogène qui pourrait être recommandé dans le système final.

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

Comme le montre la Figure 3.52, les variations de signal à observer peuvent se révéler très faibles et la quantification du signal peut alors entrer en ligne de compte. L'équipement de détection synchrone passe, après amplification analogique du signal, par une conversion analogique/numérique qui se fait sur un nombre de bits réduit (16 en l'occurrence). Si l'on souhaite par la suite observer des variations de concentration de l'ordre du ppm, l'électronique de mesure doit être capable de mesurer cette variation. En utilisant un convertisseur 16 bits, l'équipement fournit au mieux  $2^{16}$  valeurs du signal ( $\sim 65000$ ) ce qui rend impossible la mesure d'une variation du signal inférieure à  $1/2^{16}$  (environ 15ppm).

Sur la mesure précédente les variations de bruit ne sont pas totalement observables sur le signal puisque limitées par la quantification de l'électronique de mesure (la ligne de base varie par paliers). Le passage à un système fonctionnel doit donc se faire en réalisant un montage différentiel comme présenté dans la partie précédente.

### 3.4.2 Mesures de sensibilité et comparaison des modes de transduction

Le montage utilisé dans la suite des expériences correspond donc à un demi-pont de Wheatstone, plus simple à mettre en œuvre mais fonctionnant de manière semblable à un pont complet (Figure 3.53).

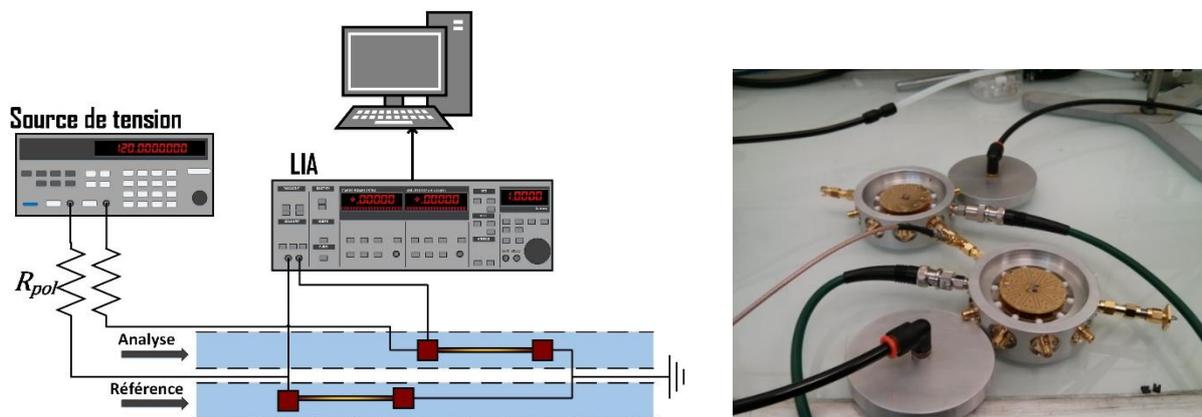


Figure 3.53 – A gauche : Configuration électrique des capteurs. A droite photo du banc de mesure.

Les capteurs étant supposés présenter une réponse uniforme quel que soit le type de gaz analysé, ce sont dans un premier temps des concentrations d'air calibré qui seront envoyées dans l'enceinte. L'utilisation d'autres catégories d'analytes sera faite lors du couplage avec la colonne de chromatographie, celle-ci offrant un environnement plus propre à la mesure du fait de la séparation des différents composés (i.e. la composition d'un gaz en sortie de colonne est mieux contrôlée)

Les dispositifs servant à la mesure sont placés dans deux enceintes alimentées par un flux de gaz. L'une des enceintes n'est alimentée que par l'hélium, tandis que la seconde voit sa concentration en air changer. Le gaz est délivré par un banc réalisé à l'aide de contrôleurs de

débit. Un flux continu de gaz porteur est envoyé et l'ajout d'air se fait par commutation d'un second contrôleur délivrant un faible débit d'air.

La mesure est réalisée sur un dispositif dit « Large Array » composé de 100 nanofils disposés parallèlement. Différentes tensions de polarisation sont choisies, allant de 5 à 10V crête aux bornes du pont, soit 2,5 à 5V crête aux bornes de la structure (les résistances de polarisation sont prises proche de la valeur de la résistance des TCD).

La mesure de sensibilité se fait alors en envoyant dans l'enceinte de la chambre contenant le capteur des créneaux de concentration allant de 1% à 200ppm, cette dernière valeur correspondant à la limite de dilution du banc utilisé.

Le signal  $3\omega$  mesuré est représenté en fonction du temps sur la Figure 3.54 (gauche).

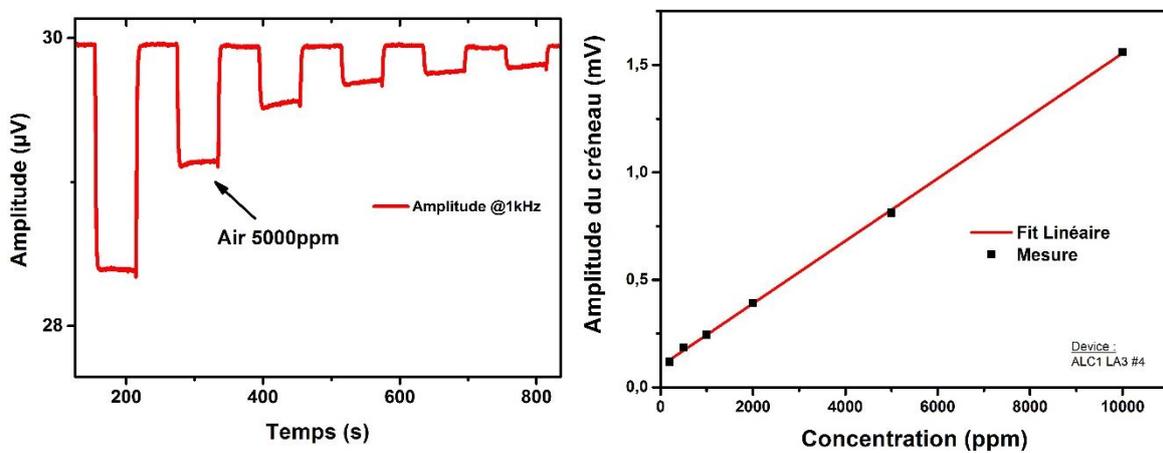


Figure 3.54 – A gauche : Amplitude du signal de détection lorsque le dispositif est soumis à des créneaux d'air (de 1% à 200ppm) A droite : Amplitude des créneaux en fonction de la concentration.

Le capteur montre une excellente linéarité sur la gamme testée, cependant la courbe de réponse en fonction de la pression présente une ordonnée à l'origine non nulle. Cette observation, reproduite sur des dispositifs différents et avec des points de fonctionnement variables laisse donc supposer qu'une concentration d'air non nulle est envoyée indépendamment de la commande. Sa valeur est estimée à environ 600ppm.

Comme dans le fonctionnement en jauge pirani, l'utilisation des capteurs en TCD peut également s'appuyer sur la mesure du temps de réponse du système grâce à la mesure de phase.

L'hélium présentant la propriété d'être excellent conducteur thermique, le temps de réponse du système en sa présence est beaucoup plus court.

Ainsi, en polarisant le TCD à une fréquence proche de la fréquence de coupure thermique du système, les variations de concentration en air dans la chambre peuvent se mesurer en observant la variation de déphasage du signal thermique.

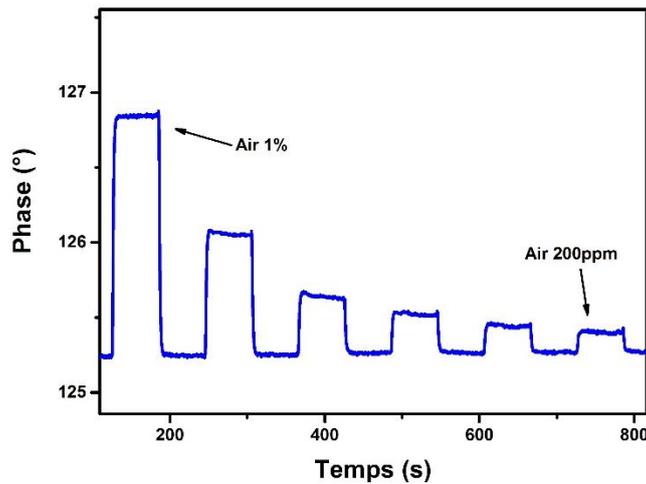


Figure 3.55 - Phase du signal thermique en fonction du temps lorsque celui-ci est soumis à des créneaux de concentration variable en air.

Encore une fois nous pouvons vérifier la linéarité de cette méthode de mesure et ce pour différentes valeurs de la fréquence de polarisation du dispositif (Figure 3.56)

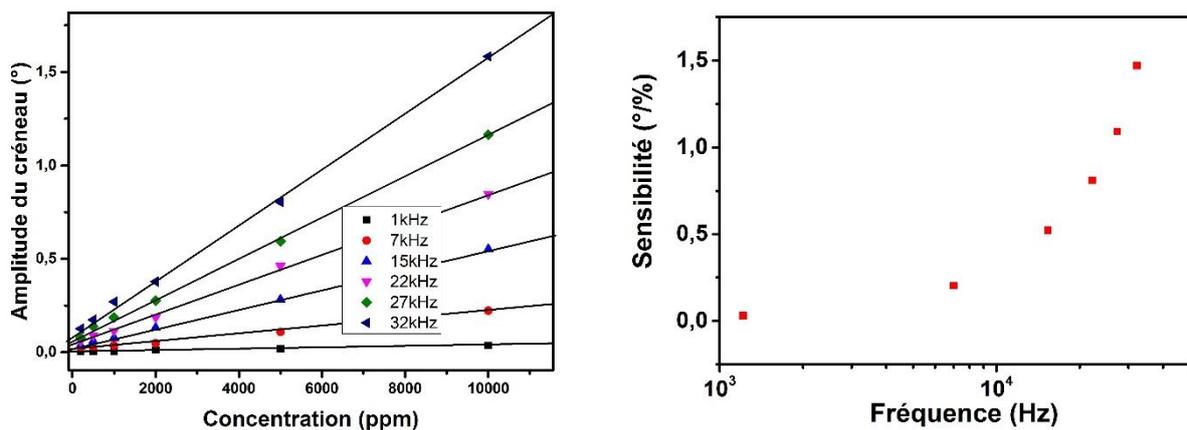


Figure 3.56 - A gauche : amplitude des créneaux en fonction de la concentration pour différentes fréquences de polarisation. A droite : sensibilité (en ° par %) en fonction de la fréquence d'excitation du dispositif.

Encore une fois nous retrouvons une courbe qui montre que la transduction devient plus sensible, à mesure que nous nous rapprochons de la fréquence de coupure du système.

Contrairement à la mesure en Pirani, notre équipement ne nous permet cependant pas de monter à une fréquence suffisamment élevée pour voir le maximum de la courbe.

L'intérêt de la mesure en phase par rapport à la mesure en amplitude repose sur le fait que la mesure de la phase du signal s'affranchit de toute notion de comportement électrique du TCD pour ne garder que l'aspect thermique. En effet, dans la mesure classique, c'est la valeur de la résistance électrique qui permet de déterminer la valeur de la concentration. Or la résistance électrique peut être affectée par d'autres paramètres que la température du dispositif par exemple :

- (i) L'adsorption
- (ii) L'humidité
- (iii) L'état de surface

Il est important de faire remarquer qu'à mesure que les objets réalisés deviennent petits, l'ampleur de ces phénomènes devient importante, le rapport surface/volume jouant un rôle déterminant dans chacun d'entre eux. La possibilité de s'affranchir de ces défauts représente donc un enjeu important.

Dans la mesure en phase, le dispositif devient indépendant de ces paramètres ce qui doit permettre de réaliser une mesure avec une dérive et une sensibilité aux facteurs extérieurs réduites.

Cette supposition reste à confirmer mais quelques mesures réalisées sur des dispositifs simples et soumis à des créneaux de concentration en toluène dans l'hélium permettent de l'illustrer (Figure 3.57).

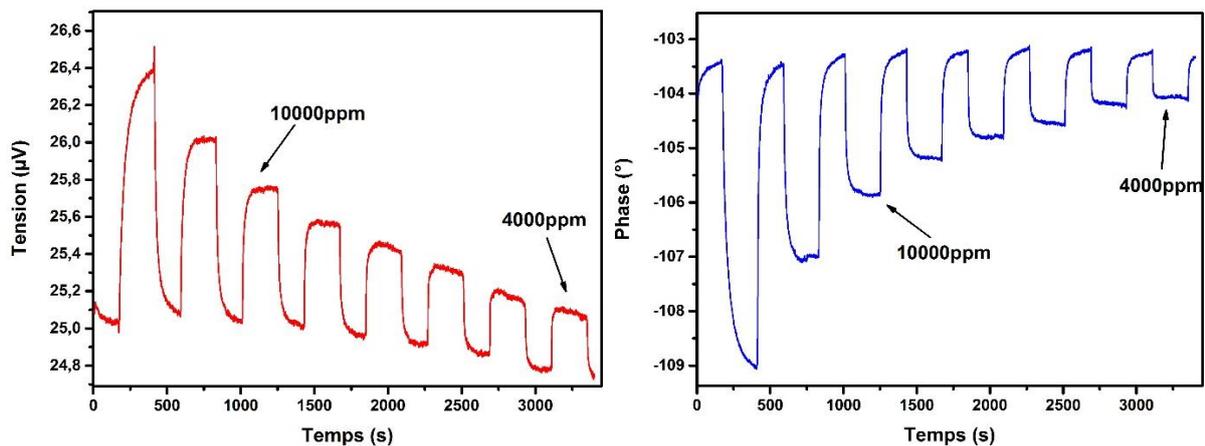


Figure 3.57 - Réponse en amplitude (à gauche) et en phase (à droite) d'un nano TCD soumis à des créneaux de concentration variable en toluène (dans He).

Les courbes obtenues montrent l'importance de la dérive de la ligne de base sur la mesure en amplitude quand, dans le même temps, la mesure en phase reste beaucoup plus stable. On note que dans les deux cas, la réponse obtenue reste tout de même linéaire (Figure 3.58), le problème posé par la dérive ne remet donc pas en cause la sensibilité du capteur mais sa stabilité dans le temps.

## Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur électrothermique

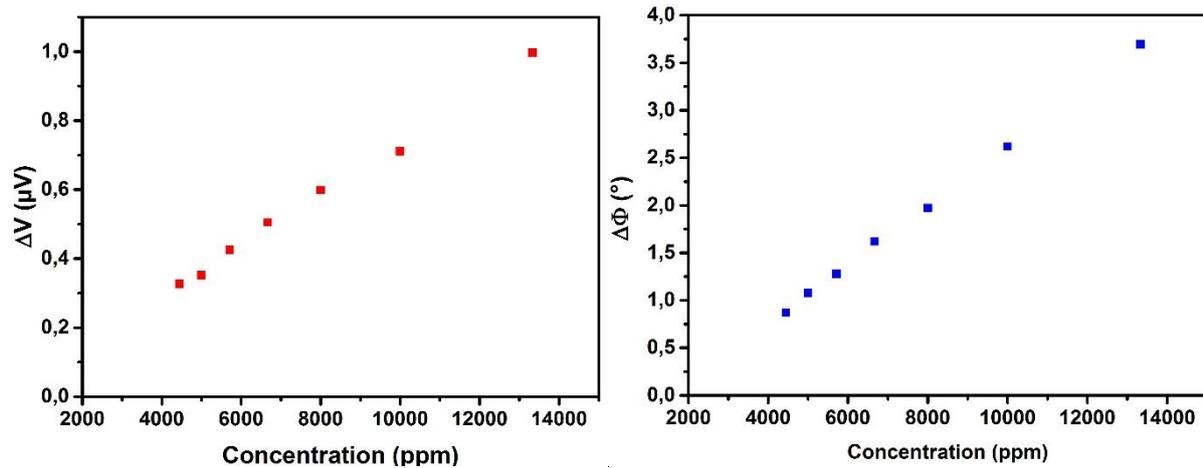


Figure 3.58 - Amplitude des crêteaux en fonction de la concentration en toluène. Mesure en amplitude (à gauche) et en phase (à droite).

### 3.4.3 Couplage avec une colonne de chromatographie

Le couplage avec la colonne de chromatographie représente la dernière étape de caractérisation du système développé. Ce couplage est réalisé au moyen d'une maquette de test développée dans le cadre d'un projet différent. Celle-ci dispose d'un système fluide complet comprenant la pompe nécessaire au prélèvement de l'échantillon, d'une boucle de mélange balayée par ce même échantillon, d'un injecteur et d'une colonne de chromatographie. Le système propose en outre une seconde voie fluide pour la référence et un TCD commercial en bout de chaîne afin de disposer d'une mesure témoin.

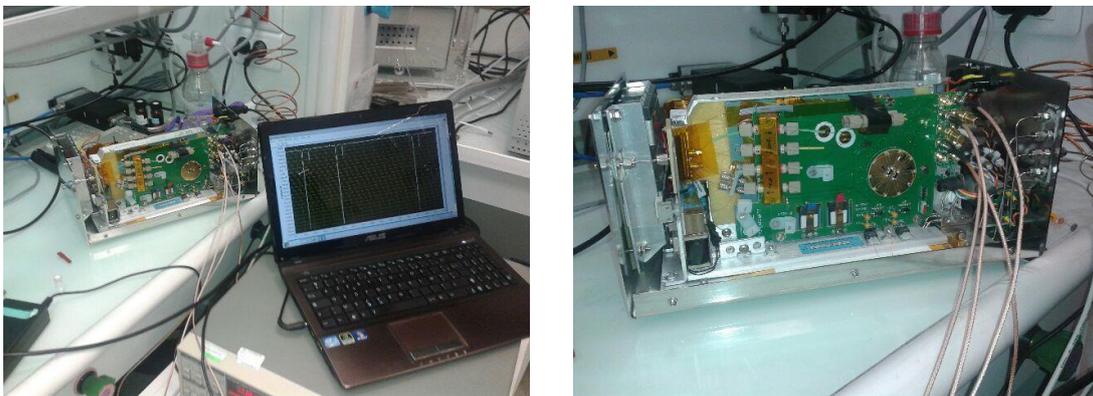


Figure 3.59 - Photographies de la maquette de test et de l'interface de mesure.

Les caractérisations sont réalisées sur du pentane. Pris sous forme liquide, il est injecté dans un sac Tedlar® dans lequel il se vaporise intégralement. La pression de vapeur saturante du pentane étant très élevée (plus de 50%) il est ainsi facile d'obtenir des concentrations importantes pour nos caractérisations. La concentration du mélange obtenu est contrôlée à l'aide du TCD commercial présent en bout de chaîne de mesure et préalablement calibré à l'aide d'échantillons de concentrations connues.

Une première mesure est réalisée en envoyant un mélange air/pentane en proportions 80%/20%.

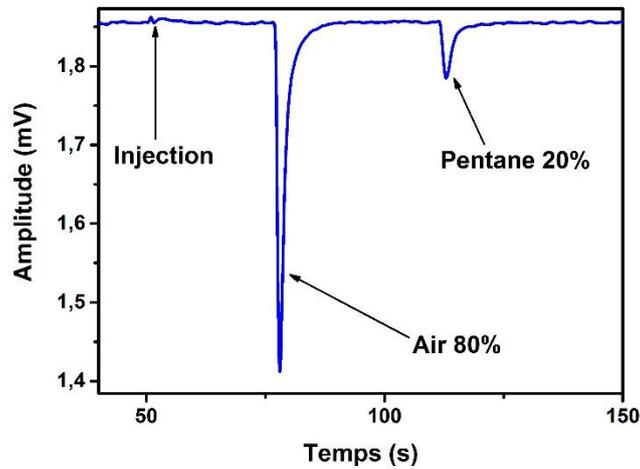


Figure 3.60 - Chromatogramme obtenu en injectant un mélange air/pentane dans le système.

Comme attendu, deux pics apparaissent sur le chromatogramme. Un correspondant à l'air, environ 26 secondes après l'injection et un correspondant au pentane, après un peu plus d'une minute. Bien que cette mesure valide partiellement le couplage avec la colonne de chromatographie, on observe tout de même une amplitude de réponse relativement faible par rapport aux valeurs obtenues en test statique. Pour nous en convaincre, nous pouvons réaliser la mesure sur des concentrations plus faibles.

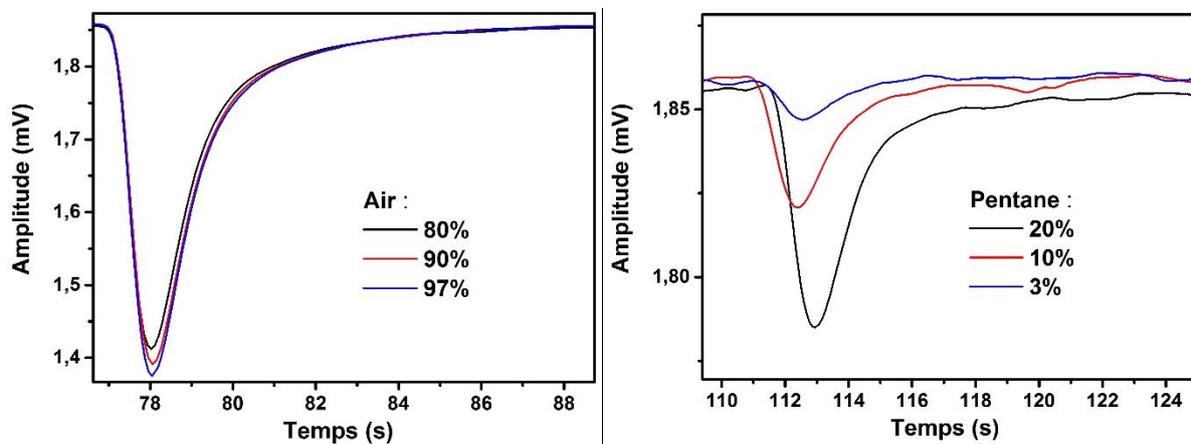


Figure 3.61 - Réponse chromatographique en fonction de la concentration en pentane injectée. Zoom sur le pic d'air (à gauche) et sur le pic de pentane (à droite).

Une nouvelle fois, la courbe de réponse en fonction de la concentration injectée peut être tracée. Celle-ci présente un profil qui n'est pas parfaitement linéaire, cette observation est due au fait que les variations de concentration et donc de la conductivité thermique globale du système,

sont importantes (on s'éloigne donc du développement limité qui conduit à obtenir une réponse linéaire).<sup>56</sup>

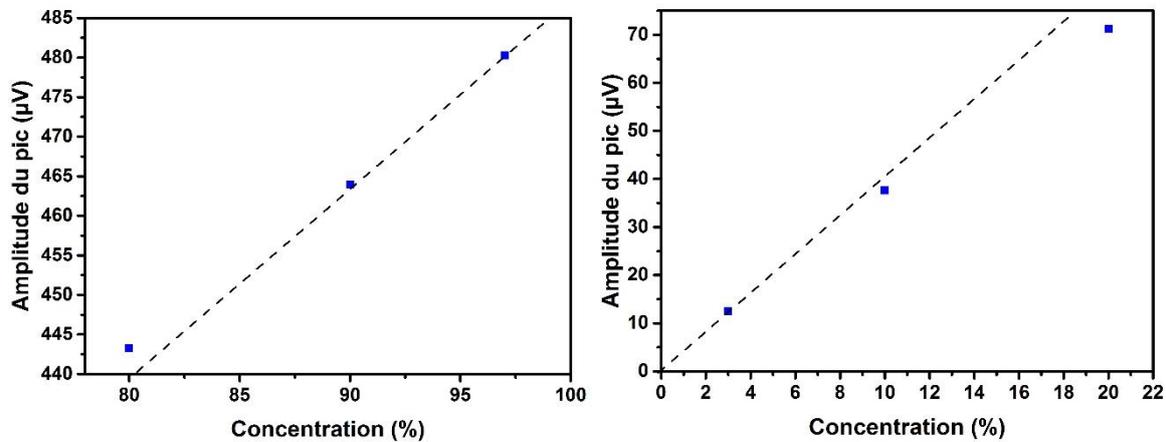


Figure 3.62 - Amplitude du pic en fonction de la concentration injectée. Air (à gauche) et pentane (à droite).

La faiblesse de la réponse obtenue peut en partie s'expliquer par l'élargissement du pic de concentration au sein du dispositif fluïdique. La mesure est en effet réalisée en injectant l'échantillon à caractériser dans un temps très court, environ 100ms. Le passage par la colonne de chromatographie, ainsi que la diffusion des espèces dans le gaz porteur, entraînent cependant un étalement de la concentration qui conduit à obtenir des pics larges de quelques secondes. Cet élargissement équivaut à une dilution des espèces à caractériser dans le gaz porteur diminuant ainsi sensiblement la limite de détection (en comparaison des valeurs obtenues en mesure statique).

---

<sup>56</sup> Dans les mesures préliminaires, des variations importantes de concentration en dihydrogène étaient appliquées. Cependant, le dispositif utilisé alors présentait une sensibilité à son environnement gazeux beaucoup plus faible (les nanofils utilisés étaient plus courts). Une variation de concentration, même élevée, ne modifiait pas de manière trop importante la conductance thermique globale du système.

## Conclusion générale et perspectives

Les capteurs réalisés représentent les premiers prototypes d'une nouvelle génération de TCD. Ceux-ci emploient à la fois de nouvelles méthodes de fabrication, adaptées à une réalisation industrielle, mais également de nouvelles méthodes de mesure qui exploitent à leur avantage la diminution de la taille des objets pour s'affranchir des problématiques liées à cette même réduction des dimensions. Les expériences réalisées montrent au passage la faisabilité d'une jauge pirani hautement sensible et dont la gamme de fonctionnement permet une mesure à haute pression du fait de l'utilisation de gaps de conduction fins.

En mesure de gaz, bien que les dispositifs réalisés peinent à atteindre les limites de résolution de l'état de l'art, ceux-ci représentent une première étape afin de démontrer que l'emploi de procédés classiques en microélectronique peut constituer une solution viable pour la réalisation de systèmes fonctionnels avec les avantages que cela comporte en termes de diminution des coûts ou de cointégration avec d'autres capteurs ou avec une électronique de traitement.

Les limites rencontrées par ces objets peuvent cependant être repoussées. Cette conclusion s'attache à présenter ce à quoi pourrait ressembler la prochaine génération de nanoTCD.

Les principaux freins à la diminution de la taille des capteurs sont aisément identifiables :

- (i) L'augmentation du bruit de flicker liée à la diminution du nombre de porteurs
- (ii) Le phénomène de diminution de la conductivité thermique des gaz pour les gaps fins
- (iii) La grande sensibilité des nano-objets à leur environnement (e.g. luminosité, température, état de surface)

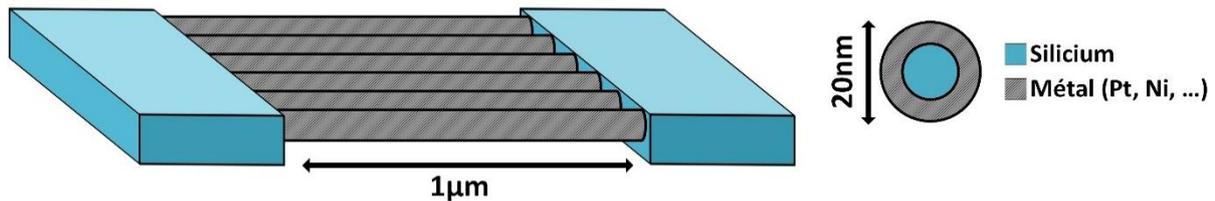
Le travail présenté dans ce mémoire apporte un certain nombre de solutions pour chacune de ces problématiques. La mise au point d'une transduction modulée permettant, par exemple, de diminuer l'influence de la dérive et du bruit de flicker sur la réponse du système. Malgré tout, si des capteurs encore plus petits doivent être développés, cette seule méthode ne suffira pas. Il sera alors nécessaire d'augmenter le nombre de porteurs, soit en dopant plus fortement le silicium, soit en intégrant une couche de métal comme dans les dispositifs plus classiques.

La problématique posée par la conduction thermique dans un gap fin est moins évidente : comment réduire la taille des capteurs sans toucher celle du gap mais tout en diminuant les dimensions du filament ? L'emploi de nanofils toujours plus fin donne une première réponse. Bien que les objets présentés dans nos expériences soient de petite taille, nous nous trouvons à la limite de ce qui peut être considéré comme un nanofil, et leurs dimensions peuvent encore être fortement réduites afin d'offrir un matériau réellement isolant thermique qui permette de réaliser des dispositifs plus courts sans perte de sensibilité.

Le dernier frein, lié au très important rapport surface/volume des nano-objets, trouve une première solution dans l'emploi des méthodes reposant sur la mesure du comportement

## Conclusion générale et perspectives

thermique transitoire du système. L'intérêt de celles-ci et le gain qu'elles apportent n'a cependant pas été étudié en détail et reste donc à déterminer plus précisément. Par ailleurs, d'autres pistes sont à explorer, notamment concernant l'utilisation de couches de passivation afin d'améliorer l'état de surface des dispositifs et de les rendre moins sensibles aux phénomènes d'adsorption.



Exemple de structure et de dimensions d'un nano-TCD 2<sup>ème</sup> génération.

Il est également important de faire remarquer qu'un travail minutieux sur l'électronique de polarisation et de mesure ainsi qu'une étude expérimentale plus détaillée des conditions de fonctionnement optimales (fluidique, électrique) du capteur restent à réaliser afin de tirer le meilleur parti des dispositifs réalisés.

Dans un autre registre, une piste de recherche potentielle concerne la réalisation de capteurs de conductivité thermique reposant sur une transduction différente de celle induite par le coefficient thermique de résistance. Ainsi, l'utilisation de NEMS résonants peut être une solution.

Le principe d'un tel dispositif est de pouvoir déterminer sa température, non plus par mesure de sa résistance électrique, mais par mesure de sa fréquence de résonance mécanique. Comme nous l'indiquons dans le chapitre 1, cette fréquence de résonance dépend de deux paramètres : la masse du résonateur et sa raideur. Par exemple, pour une poutre encastrée en ses deux extrémités et soumise à une force uniformément répartie, la raideur est donnée par l'équation :

$$k = \frac{24EI}{L^3} \quad (0.1)$$

Le module d'Young, présent dans cette équation, étant lui-même dépendant de la température du matériau, il en résulte que la fréquence de résonance d'un tel dispositif dépend de sa température.

Bien que la dépendance du module d'Young à la température reste relativement faible, de l'ordre de 100ppm pour le silicium [77], les résonateurs NEMS présentent un grand potentiel

## Conclusion générale et perspectives

du fait du faible bruit de flicker et de la stabilité qu'ils démontrent. L'utilisation d'un tel système pourra ainsi être envisagée, notamment en complément de la détection gravimétrique (cf. chapitre 1), dans la détection des gaz légers pour lesquels la masse adsorbée par le résonateur est faible.

# Communications et brevets

## Conférences :

J. Ruellan, J. Arcamone and L. Duraffourg, “Thermal Conductivity Detector based on silicon nanowire alternative self-heating”, *GDR Nanofils semiconducteurs 2012* (Rennes)

J. Ruellan, J. Arcamone, D. Mercier, C. Dupré, and L. Duraffourg, “Pirani gauge based on alternative self-heating of silicon nanowire,” *Transducers Eurosensors XXVII*, 2013, pp. 2568–2571.

J. Ruellan, J. Arcamone, M. Gely, and L. Duraffourg, “Silicon nanowire based Thermal Conductivity Detector,” *Eurosensors XXVIII*, 2014

J. Arcamone, A. Niel, V. Gouttenoire, M. Petitjean, N. David, R. Barattin, M. Matheron, F. Ricoul, T. Bordy, H. Blanc, J. Ruellan, D. Mercier, N. Pereira-Rodrigues, G. Costa, V. Agache, S. Hentz, J. Gabriel, F. Baleras, C. Marcoux, T. Ernst, L. Duraffourg, E. Colinet, E. B. Myers, M. L. Roukes, P. Andreucci, E. Ollier, and P. Puget, “VLSI silicon multi-gas analyzer coupling gas chromatography and NEMS detectors,” in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*, 2011, pp. 29.3.1–29.3.4

## Brevets :

J. Ruellan, L. Duraffourg, J. Arcamone, P. Andreucci, E. Colinet, “Capteur de flux thermique, capteur de gaz comportant au moins un tel capteur et jauge Pirani comportant au moins un tel capteur,” 2012

J. Ruellan, L. Duraffourg, J. Arcamone, “Capteur de flux thermique à résolution augmentée,” 2012

J. Ruellan, L. Duraffourg, “Capteur de concentration de gaz à structure suspendue,” 2014

## Références bibliographiques

- [1] C. Tauziede et Z. Pokryszka, « Evaluation du risque d'émission de gaz à la surface du sol par les anciennes mines de charbon et mesures préventives », in *Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'ingénieur (JNGG 2002)*.
- [2] « Un coup de grisou emporte 28 mineurs en Chine », *Le Monde.fr*. [En ligne]. Disponible sur: [http://www.lemonde.fr/asi-pacifique/article/2013/03/30/un-coup-de-grisou-emporte-28-mineurs-en-chine\\_3150735\\_3216.html](http://www.lemonde.fr/asi-pacifique/article/2013/03/30/un-coup-de-grisou-emporte-28-mineurs-en-chine_3150735_3216.html).
- [3] P. Grosclaude, N. Bossard, L. Remontet, A. Belot, P. Arveux, A. M. Bouvier, G. Lauoy, M. Maynadié, M. Velten, J. Faivre, et J. Estève, *Survie des patients atteints de cancer en France: Étude des registres du réseau FRANCIM*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [4] P. S. Waggoner et H. G. Craighead, « Micro- and nanomechanical sensors for environmental, chemical, and biological detection », *Lab. Chip*, vol. 7, n° 10, p. 1238-1255, oct. 2007.
- [5] E. C. Lee, « Clinical manifestations of sarin nerve gas exposure. », *JAMA J. Am. Med. Assoc.*, vol. 290, n° 5, p. 659-62, 2003.
- [6] P. L. H. M. Cobben, R. J. M. Egberink, J. G. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, et D. N. Reinhoudt, « Transduction of selective recognition of heavy metal ions by chemically modified field effect transistors (CHEMFETs) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, n° 26, p. 10573-10582, 1992.
- [7] N. Barsan et U. Weimar, « Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors », *J. Electroceramics*, vol. 7, n° 3, p. 143-167, déc. 2001.
- [8] D. Raorane, S.-H. « Shawn » Lim, et A. Majumdar, « Nanomechanical Assay to Investigate the Selectivity of Binding Interactions between Volatile Benzene Derivatives », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 8, p. 2229-2235, août 2008.
- [9] D. S. B. Jr, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, et H. Wohltjen, *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, & Physico-Chemical Applications*. Academic Press, 1996.
- [10] R. Arsat, M. Breedon, M. Shafiei, P. G. Spizziri, S. Gilje, R. B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, et W. Wlodarski, « Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 467, n° 4-6, p. 344-347, janv. 2009.
- [11] A. P. F. Turner et N. Magan, « Electronic noses and disease diagnostics », *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 2, n° 2, p. 161-166, févr. 2004.

## Références bibliographiques

- [12] J. Park, W. A. Groves, et E. T. Zellers, « Vapor Recognition with Small Arrays of Polymer-Coated Microsensors. A Comprehensive Analysis », *Anal. Chem.*, vol. 71, n° 17, p. 3877-3886, sept. 1999.
- [13] J. Arcamone, A. Niel, V. Gouttenoire, M. Petitjean, N. David, R. Barattin, M. Matheron, F. Ricoul, T. Bordy, H. Blanc, J. Ruellan, D. Mercier, N. Pereira-Rodrigues, G. Costa, V. Agache, S. Hentz, J. Gabriel, F. Baleras, C. Marcoux, T. Ernst, L. Duraffourg, E. Colinet, E. B. Myers, M. L. Roukes, P. Andreucci, E. Ollier, et P. Puget, « VLSI silicon multi-gas analyzer coupling gas chromatography and NEMS detectors », in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*, 2011, p. 29.3.1-29.3.4.
- [14] I. G. McWILLIAM et R. A. Dewar, « Flame Ionization Detector for Gas Chromatography », *Nature*, vol. 181, n° 4611, p. 760-760, mars 1958.
- [15] H. M. McNair et J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, Édition : 2nd Edition. Hoboken, N.J: Wiley-Blackwell, 2009.
- [16] S. S. Kim, H. G. Na, S.-W. Choi, D. S. Kwak, et H. W. Kim, « Novel growth of CuO-functionalized, branched SnO<sub>2</sub> nanowires and their application to H<sub>2</sub>S sensors », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 20, p. 205301, mai 2012.
- [17] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, et C. M. Lieber, « Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species », *Science*, vol. 293, n° 5533, p. 1289-1292, août 2001.
- [18] J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, et A. Bachtold, « A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, n° 5, p. 301-304, mai 2012.
- [19] M. Li, H. X. Tang, et M. L. Roukes, « Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 2, p. 114-120, févr. 2007.
- [20] E. Sage, « Nouveau concept de spectromètre de masse à base de réseaux de nanostructures résonantes », 13-déc-2013. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/s97292>.
- [21] « Single molecule mass spectroscopy enabled by nanoelectromechanical systems (NEMS-MS) ».
- [22] B. C. Kaanta, H. Chen, G. Lambertus, W. H. Steinecker, O. Zhdaneev, et X. Zhang, « High sensitivity micro-thermal conductivity detector for gas chromatography », in *Micro Electro Mechanical Systems, 2009. MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference on*, 2009, p. 264-267.
- [23] B. C. Kaanta, H. Chen, et X. Zhang, « Novel device for calibration-free flow rate measurements in micro gas chromatographic systems », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, n° 9, p. 095034, sept. 2010.

## Références bibliographiques

- [24] B. C. Kaanta, H. Chen, et X. Zhang, « A monolithically fabricated gas chromatography separation column with an integrated high sensitivity thermal conductivity detector », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, n° 5, p. 055016, mai 2010.
- [25] B. C. Kaanta, H. Chen, et X. Zhang, « Effect of forced convection on thermal distribution in micro thermal conductivity detectors », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, n° 4, p. 045017, avr. 2011.
- [26] B. C. Kaanta, H. Chen, et X. Zhang, « Effect of Knudsen number on maximum response of a Thermal Conductivity Detector », in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (TRANSDUCERS), 2011 16th International*, 2011, p. 88–91.
- [27] A. Koumela, D. Mercier, V. Gouttenoire, C. Marcoux, S. T. Purcell, et L. Duraffourg, « Silicon Nanowire Resonator with Integrated Electrostatic Actuation », *Procedia Eng.*, vol. 25, p. 1649-1652, 2011.
- [28] E. Mile, G. Jourdan, I. Bargatin, S. Labarthe, C. Marcoux, P. Andreucci, S. Hentz, C. Kharrat, E. Colinet, et L. Duraffourg, « In-plane nanoelectromechanical resonators based on silicon nanowire piezoresistive detection », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 16, p. 165504, avr. 2010.
- [29] R. He et P. Yang, « Giant piezoresistance effect in silicon nanowires », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 1, n° 1, p. 42-46, oct. 2006.
- [30] A. Koumela, D. Mercier, C. Dupré, G. Jourdan, C. Marcoux, E. Ollier, S. T. Purcell, et L. Duraffourg, « Piezoresistance of top-down suspended Si nanowires », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 39, p. 395701, sept. 2011.
- [31] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, et C. M. Lieber, « Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources », *Nature*, vol. 449, n° 7164, p. 885-889, oct. 2007.
- [32] M. Foldyna, L. Yu, S. Misra, et P. R. i C. Roca i Cabarrocas, « Using nanowires to enhance light trapping in solar cells », *SPIE Newsroom*, nov. 2013.
- [33] K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S.-T. Lee, et J. Zhu, « Aligned Single-Crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications », *Small*, vol. 1, n° 11, p. 1062-1067, 2005.
- [34] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, et A. Majumdar, « Thermal conductivity of individual silicon nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 14, p. 2934, 2003.
- [35] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III, et J. R. Heath, « Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials », *Nature*, vol. 451, n° 7175, p. 168-171, janv. 2008.
- [36] R. Puers, S. Reyntjens, et D. De Bruyker, « The NanoPirani—an extremely miniaturized pressure sensor fabricated by focused ion beam rapid prototyping », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 97, p. 208–214, 2002.

## Références bibliographiques

- [37] T. Brun, D. Mercier, A. Koumela, C. Marcoux, et L. Duraffourg, « Silicon nanowire based Pirani sensor for vacuum measurements », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 18, p. 183506-183506-4, oct. 2012.
- [38] R. Hasunuma, T. Komeda, H. Mukaida, et H. Tokumoto, « Formation of Si nanowire by atomic manipulation with a high temperature scanning tunneling microscope », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, n° 4, p. 1437-1441, juill. 1997.
- [39] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, et B. A. Korgel, « Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires », *Science*, vol. 287, n° 5457, p. 1471-1473, févr. 2000.
- [40] S. H. Park, D. O. Shin, B. H. Kim, D. K. Yoon, K. Kim, S. Y. Lee, S.-H. Oh, S.-W. Choi, S. C. Jeon, et S. O. Kim, « Block copolymer multiple patterning integrated with conventional ArF lithography », *Soft Matter*, vol. 6, n° 1, p. 120-125, déc. 2009.
- [41] Z. Huang, X. Zhang, M. Reiche, L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, et U. Gösele, « Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 9, p. 3046-3051, 2008.
- [42] A. Hubert, J.-P. Colonna, S. Bécu, C. Dupré, V. Maffini-Alvaro, J.-M. Hartmann, S. Pauliac, C. Vizioz, F. Aussenac, C. Carabasse, V. Delaye, T. Ernst, et S. Deleonibus, « Oxidation of Suspended Stacked Silicon Nanowire for Sub-10nm Cross-Section Shape Optimization », *ECS Trans.*, vol. 13, n° 1, p. 195-199, oct. 2008.
- [43] L. Foan, F. Ricoul, et S. Vignoud, « A novel microfluidic device for fast extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental waters – comparison with stir-bar sorptive extraction (SBSE) », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 0, n° 0, p. 1-15, févr. 2015.
- [44] F. Ricoul, D. Lefebvre, A. Bellemin-Comte, N. David, B. Bourlon, V. Jousseume, C. Marcoux, E. Ollier, M. Petitjean, et P. Puget, « Novel stationary phase for silicon gas chromatography microcolumns ».
- [45] O. Martin, V. Gouttenoire, P. Villard, J. Arcamone, M. Petitjean, G. Billiot, J. Philippe, P. Puget, P. Andreucci, F. Ricoul, C. Dupré, L. Duraffourg, A. Bellemin-Comte, E. Ollier, E. Colinet, et T. Ernst, « Modeling and design of a fully integrated gas analyzer using a  $\mu$ GC and NEMS sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 194, p. 220-228, avr. 2014.
- [46] R. F. Pierret et others, *Semiconductor device fundamentals*. Addison-Wesley Reading, MA, 1996.
- [47] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson.
- [48] C. Dames et G. Chen, «  $1\omega$ ,  $2\omega$ , and  $3\omega$  methods for measurements of thermal properties », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, n° 12, p. 124902, 2005.
- [49] C. Kittel, *Physique de l'état solide*. .

## Références bibliographiques

- [50] O. Bourgeois, « Thermique et thermodynamique des nanosystèmes », HDR, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [51] T. Satō, « Spectral Emissivity of Silicon », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 6, n° 3, p. 339, mars 1967.
- [52] L. Weber et E. Gmelin, « Transport properties of silicon », *Appl. Phys. A*, vol. 53, n° 2, p. 136–140, 1991.
- [53] J. A. Malen, K. Baheti, T. Tong, Y. Zhao, J. A. Hudgings, et A. Majumdar, « Optical Measurement of Thermal Conductivity Using Fiber Aligned Frequency Domain Thermoreflectance », *J. Heat Transf.*, vol. 133, n° 8, p. 081601, 2011.
- [54] D. G. Cahill, « Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, n° 2, p. 802, 1990.
- [55] F. Hudert, A. Bruchhausen, D. Issenmann, O. Schecker, R. Waitz, A. Erbe, E. Scheer, T. Dekorsy, A. Mlayah, et J.-R. Huntzinger, « Confined longitudinal acoustic phonon modes in free-standing Si membranes coherently excited by femtosecond laser pulses », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 20, p. 201307, mai 2009.
- [56] D. Favrat, *Thermodynamique et énergétique*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [57] T. F. Irvine et J. P. Hartnett, *Advances In Heat Transfer*. Academic Press, 1971.
- [58] C. H. Mastrangelo et R. S. Muller, « Microfabricated thermal absolute-pressure sensor with on-chip digital front-end processor », *Solid-State Circuits IEEE J. Of*, vol. 26, n° 12, p. 1998–2007, 1991.
- [59] B. Gebhart, *Heat Conduction and Mass Diffusion*. New York: Mcgraw-Hill College, 1993.
- [60] W. Fulkerson, J. P. Moore, R. K. Williams, R. S. Graves, et D. L. McElroy, « Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of Silicon from 100 to 1300 », *Phys. Rev.*, vol. 167, n° 3, p. 765-782, mars 1968.
- [61] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, et B. O'Quinn, « Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit », *Nature*, vol. 413, n° 6856, p. 597 -602, oct. 2001.
- [62] G. Parry, « Flambage unilatéral d'un film mince en compression biaxiale : états post-critiques, transitions, influence de la compliance du substrat », Poitiers, 2005.
- [63] S. Timoshenko, *Strength of Materials, Part 1 and Part 2*, 3 édition. Malabar, Fla.: Krieger Pub Co, 1983.
- [64] J. W. Hutchinson et Z. Suo, « Mixed Mode Cracking in Layered Materials », in *Advances in Applied Mechanics*, vol. 29, J. W. H. and T. Y. Wu, Éd. Elsevier, 1991, p. 63-191.

## Références bibliographiques

- [65] H. Nyquist, « Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors », *Phys. Rev.*, vol. 32, n° 1, p. 110-113, juill. 1928.
- [66] R. Balian et É. polytechnique (France), *Du microscopique au macroscopique: cours de physique statistique de l'École polytechnique*. École polytechnique, 1982.
- [67] F. N. Hooge, « 1/f noise sources », *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 41, n° 11, p. 1926-1935, 1994.
- [68] J. F. Stephany, « A theory of 1/f noise », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 6, p. 3139, 1998.
- [69] S. Labarthe, « Conception et Modélisation d'un Nanocapteur de Masse par Détection Piézorésistive », phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010.
- [70] J.-S. Shie, « High performance Pirani vacuum gauge », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 13, n° 6, p. 2972, nov. 1995.
- [71] F. T. Zhang, Z. Tang, J. Yu, et R. C. Jin, « A micro-Pirani vacuum gauge based on micro-hotplate technology », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 126, n° 2, p. 300-305, févr. 2006.
- [72] D. M. Pozar, *Microwave engineering*, 4th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.
- [73] O. Legendre, H. Bertin, O. Garel, M. Zhang, H. Mathias, S. Mergherbi, J. Juillard, et F. Mailly, « High-Resolution Micro-Pirani Pressure Sensor With Transient Response Processing and Time-Constant Evaluation », *IEEE Sens. J.*, vol. 12, n° 10, p. 3090-3097, oct. 2012.
- [74] A. L. Lindsay et L. A. Bromley, « Thermal Conductivity of Gas Mixtures », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 42, n° 8, p. 1508-1511, 1950.
- [75] R. F. Voss et J. Clarke, « 1/f Noise from Systems in Thermal Equilibrium », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 36, n° 1, p. 42-45, janv. 1976.
- [76] F. N. Hooge, T. G. M. Kleinpenning, et L. K. J. Vandamme, « Experimental studies on 1/f noise », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 44, n° 5, p. 479, 1981.
- [77] C.-H. Cho, « Characterization of Young's modulus of silicon versus temperature using a "beam deflection" method with a four-point bending fixture », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 2, p. 538-545, mars 2009.



## Résumé en français

Les nanofils semiconducteurs sont aujourd'hui le sujet de nombreuses recherches pour leurs propriétés physiques intéressantes. S'appuyant plus spécifiquement sur les propriétés thermiques des nanostructures, l'objectif de cette thèse est de démontrer la faisabilité d'un capteur de conductivité thermique conçu à partir de nanofils de silicium pour des applications en tant que jauge Pirani ou détecteur de gaz. Le travail réalisé aborde les questions posées par la réduction de taille des objets telles que l'augmentation du bruit ou la conduction thermique en régime de raréfaction et élabore des solutions à ces problématiques. Le manuscrit aborde l'ensemble des étapes nécessaires à la réalisation d'un capteur, à savoir la conception des dispositifs, s'appuyant sur une étude détaillée du comportement physique des objets utilisés, la fabrication sur plaque 200mm de ces capteurs par la salle blanche du CEA-Leti en ayant recours aux techniques classiques de la microélectronique et enfin leur caractérisation en tant qu'instrument de mesure de pression (jauge Pirani) ou en tant que capteur de concentration de gaz. Le travail réalisé s'intègre dans un projet plus global de réalisation d'un système de détection de gaz portatif pour l'analyse de l'air ou de l'eau.

## Abstract

Semiconducting nanowires are nowadays the topic of numerous research for their interesting physical properties. Relying more specifically on the thermal properties of nanostructures, the purpose of this thesis is to demonstrate the feasibility of a thermal conductivity detector based on silicon nanowires for pressure sensing (Pirani gauge) or gas detection. The work presented herein addresses the questions raised by the reduction of the objects size such as the increase of the noise or the thermal conduction in a rarefied gas and tries to bring a solution to those problematics. This work deals with all the steps required for the realization of such devices. That is, the design and simulation of the sensor, based on a detailed study of the physical behavior of the objects, the fabrication of such devices on 200mm wafers by the CEA-Leti cleanroom using standard microelectronics processes and finally their characterization as a pressure sensor and gas detector. The work presented here is part of a wider project that aims at developing of a portable gas detection system for air or water analysis.